Zum Einfluß von Deckschichten auf das anodische und kathodische Verhalten von Zirkon in saurer Lösung

---

von

Elsbeth Kalsch

aus Bad Dürkheim

1966

1966 W 107

Zum Einfluß von Deckschichten auf das anodische und kathodische Verhalten von Zirkon in saurer Lösung

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Elsbeth K a l s c h

aus
Bad Dürkheim

1966

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Juli 1966.

Dekan : Universitätsprofessor Dr. E. W i r t h

Berichterstatter : Universitätsdozent Dr. H. G ö h r

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. W. J a e n i c k e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1963 bis Mai 1966 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Herrn Professor Dr. E. L a n g e möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Professor Dr. W. J a e n i c k e gilt mein aufrichtiger Dank für die Aufnahme in sein Institut sowie für wohlwollende Förderung.

Herrn Universitätsdozent Dr. H. G ö h r bin ich für das stets fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535725_0041

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusammenfassung		1
1.	Problemstellung	3
2.	Zur Thermodynamik des Systems Zirkon - wäßrige Lösung	5
3.	Experimentelle Bedingungen und Meßanordnungen	10
4.	Hinweise für das Vorliegen einer passivierenden Deckschicht durch stationäre und instationäre Strom-Spannungskurven	16
5.	Oxidschichten in Potentialbereichen mit kathodischer Wasserstoffentwicklung	21
6.	Inhibierender Einfluß der Passivschicht auf Korrosion und Wasserstoffentwicklung	24
7.	Zeitgesetze der anodischen Schichtbildung bei konstantem Potential	28
8.	Dicke der Passivschicht	32
9.	Polarisationswiderstand und Polarisationskapazität der passiven Zirkonelektrode	35
10.	Strom-Spannungskurve an Passivschichten konstanter Dicke	37
11.	Reversibles Potential des Übergangs zwischen dem passiven und dem transpassiven Zustand	39
12.	Potential-Zeitverlauf der anodischen Aktivierung	45
13.	Ladungsbedarf der anodischen Aktivierung	55
14.	Polarisationswiderstand und Polarisationskapazität während der anodischen Aktivierung	57
15.	Zeitverlauf der Ruhepotentiale nach unterbrochener und nach vollständiger anodischer Aktivierung	65
16.	Mitwirkung von Perchlorat bei der anodischen Aktivierung	72
17.	Zum Mechanismus der anodischen Aktivierung	76
18.	Zustände partieller Aktivierung der Zirkonoberfläche	77
19.	Vollständig aktivierte Zirkonoberfläche	79
20.	Zum Mechanismus der stromlosen Passivierung	80

21. Einfluß anodischer Vorbehandlung auf kathodische Ströme 81
22. Hinweise auf kathodische Deckschichtenbildung aus potentiostatischen Strom-Zeitkurven 87
23. Potentialverlauf bei konstanten kathodischen Strömen 91
24. Stromunabhängige kathodische Potentialstufe 95
25. Zustandsänderung der Elektrodenoberfläche durch Redoxreaktionen 97
26. Reversibles Potential des Redoxvorganges 100
27. Wahrscheinliche freie Bildungsenthalpie des Zirkonhydrids 102
28. Abschließender Vergleich des Korrosionsverhaltens von Zirkon in saurer Lösung mit dem anderer Metalle 103

Literaturverzeichnis 105

Lebenslauf 109

Zusammenfassung

In wäßrigen Lösungen von Perchlorsäure und von Schwefelsäure wurde der Einfluß von Deckschichten auf das anodische und kathodische Verhalten des Zirkons untersucht. Die Untersuchungsmethoden waren: Aufnahme stationärer Strom-Potentialkurven und instationärer Strom-Potentialkurven bei kontinuierlich steigendem und fallendem Potential; Strom-Zeitkurven nach stufenförmig erhöhtem oder erniedrigtem Potential; Potential-Zeitkurven bei einmaligen und bei periodisch wiederholten Strom-Rechteckimpulsen.

Zirkon ist bei pH = 0 in einem Potentialbereich von etwa - 0,7 V bis + 1,3 V ausgeprägt passiv. Die Dicke der ZrO_2-Passivschicht bleibt unter 70 Å. Geschwindigkeitsbestimmend für die zeitliche Metallauflösung ist der Durchtritt der Metallionen von der Schicht in die Lösung. Dies folgt aus den Polarisationskapazitäten und Polarisationswiderständen, aus Strom-Potentialkurven - aufgenommen bei kurzzeitiger Potentialänderung von stationären Passivzuständen aus - und aus dem Fehlen eines Ohmschen Potentialabfalls in der Schicht.

Während in Schwefelsäure bei höheren Potentialen (bis 32 V) die Metallauflösung sich nur wenig ändert und keine Sauerstoffentwicklung auftritt, wird in Perchlorsäure die Passivschicht-Oberfläche bei 1,3 V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode in 1n ClO_4^--Lösung oxydiert. Aus der Konzentrationsabhängigkeit dieses Aktivierungspotentials ist zu schließen, daß hierbei Perchlorationen verbraucht werden. Diese Oxydation leitet eine Auflösung der Passivschicht ein. Entsprechend nimmt der Strom oberhalb 1,3 V um Größenordnungen zu und es fällt ein poröser Niederschlag von ZrO_2 aus, der Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung begrenzt.

Bei einem Potential von - 0,67 V wird die ZrO_2-Passivschicht zu einem Hydrid - vermutlich ZrH_2 - reduziert, das die Metallauflösung ebenfalls stark hemmt. Bei diesem Potential können - analog wie bei der anodischen Aktivierung bei 1,3 V - beide Oberflächenzustände nebeneinander existieren; unterhalb ist nur die Hydridschicht, oberhalb die Oxidschicht stabil. Es handelt sich also um ein reversibles Potential, das auch die zu erwartende pH-Abhängigkeit zeigt. Aus ihm kann eine freie Bildungsenthalpie des Zirkonhydrids von - 39 kcal/Mol berechnet werden.

Wenn bei dieser Reduktion größere Mengen des im transpassiven Zustand in Perchlorsäure ausgefallenen Niederschlags vorhanden sind, wird eine sehr gut deckende Hydridschicht gebildet, die Wasserstoffentwicklung so weitgehend hemmt, daß selbst bei - 150 V der Strom noch unter -20 mA cm^{-2} bleibt. Bis unter - 20 V bleibt der Strom nahezu konstant mit etwa - 10 µA cm^{-2}.

Zirkon zeigt also aufgrund dieser Hydridschicht ein kathodisches Verhalten, wie man es nur vom anodischen Verhalten vieler anderer Metalle mit nicht elektronenleitender, passivierender Oxidschicht in Lösungen mit geringer Löslichkeit für diese Deckschicht kennt.

1. Problemstellung

Zirkon besitzt wegen seiner geringen Neutronenabsorption, seiner guten mechanischen Eigenschaften und der hohen Korrosionsbeständigkeit heute besondere Bedeutung als Hüllmaterial im Innern von Kernreaktoren. Daher war eigentliches Ziel vieler neuerer Untersuchungen die Korrosionswiderstandsfähigkeit von Zirkon gegen Wasser und Dampf zu prüfen und durch Legierungszusätze zu verbessern (1, 2, 3). Es ist ferner wiederholt diskutiert worden, daß die Aufnahme des entstehenden Wasserstoffs den zeitlichen Verlauf der Korrosionsreaktion entscheidend beeinflußt, vor allem wenn Hydridausscheidungen stattfinden (4, 5, 6). Andererseits ist die anodische Bildung von Zirkondioxid in wäßrigen neutralen und wenig sauren Lösungen wiederholt untersucht worden (7, 8).

Dagegen ist das Interesse am Verhalten gegenüber aggressiveren Medien zurückgetreten, obwohl gerade, z. B. in sauren Lösungen sehr dünne passivierende Schichten zu erwarten sind, die vielleicht interessante Einblicke in den Mechanismus der Schichtbildung ermöglichen. Das Ziel dieser Arbeit soll daher sein, die korrosionshemmende Deckschichtbildung auf Zirkon in stark sauren Lösungen näher zu untersuchen, um damit einen Beitrag zur Klärung des Mechanismus der Passivitätserscheinungen zu liefern. Durch Untersuchungen des Auf- und Abbaues anodisch gebildeter Oxidschichten auf Zirkon sollte es möglich sein, den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Schichtbildung und deren Einfluß auf Korrosion

und Wasserstoffentwicklung zu bestimmen. Außerdem soll untersucht werden, unter welchen Voraussetzungen in sauren Lösungen kathodisch Hydridschichten entstehen, und welchen Einfluß diese auf das elektrochemische Verhalten des Zirkons haben.

2. Zur Thermodynamik des Systems Zirkon - wäßrige Lösung

Eine thermodynamische Betrachtung als Grundlage für die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Zirkon in wäßriger Lösung beginnt zweckmäßig mit den in Betracht kommenden, stabilen Verbindungen und - soweit bekannt - den dazugehörenden, freien Bildungsenthalpien und entsprechenden reversiblen Potentialen.

In der Literatur wird übereinstimmend angenommen, daß von den in Frage kommenden Verbindungen hauptsächlich das Zirkon IV-oxid ZrO_2 entsteht (9), das mit dem natürlich vorkommenden Baddeleyit identisch ist. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um eine monokline Form des erwähnten Zr IV-oxids handelt (9 bis 11), in einigen wenigen Fällen findet man auch amorphes (12) bzw. kubisches ZrO_2 (13).

Ein sicherer Wert der freien Bildungsenthalpie ist nur für das monokline ZrO_2 bekannt, er beträgt nach Coughlin (14)

$$\Delta G = -247,75 \pm 0,25 \text{ kcal/Mol} .$$

Außerdem existieren verschiedene Aquoxide $ZrO_2 \cdot aq$; Entwässerungsversuche zeigen, daß diese nicht aus definierten Hydraten bestehen (15). Von verschiedenen Autoren (16-18) werden aber hauptsächlich das Mono- und Dihydrat angegeben. Für die freie Bildungsenthalpien werden von Pourbaix (19) für $ZrO_2 \cdot H_2O$ $\Delta G = -311\ 5$ kcal/Mol und für $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ $\Delta G = -370$ kcal/Mol angegeben.

Die Existenz eines stabilen Zirkon II-oxids ist nicht sicher. Durch Erhitzen von ZrO_2 mit Bor entsteht ein Produkt, das etwa der Zusammensetzung von ZrO entspricht (20), durch Reduktion von ZrO_2 mit H_2 oder C kann es jedoch nicht erhalten werden (21). Für dieses umstrittene, niedere Oxid ist keine freie Bildungsenthalpie bekannt. Nach

Jacobs (22) beträgt die experimentell bestimmte Dissoziationsenergie von $ZrO_2 \longrightarrow ZrO + 1/2\,O_2$ $\Delta H = 43$ kcal/Mol. Damit ließe sich mit $\Delta H\,(ZrO_2) = 261,5 \pm 0,2$ kcal/Mol (14) eine Bildungswärme von ZrO zu $\Delta H = -218,5$ kcal/Mol berechnen. Die der mittleren Bildungsentropie entsprechende Energie $T \cdot \Delta S$ beträgt für alle bekannten Metalloxide pro Äquivalent Sauerstoff bei 298° K $T \cdot \overline{\Delta S} = -3,5 \pm 0,5$ kcal/Mol. Dieser Wert kann mit Hilfe der von Latimer (18) angegebenen ΔG-und ΔH-Werte sämtlicher Metalloxide nach $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$ bestimmt werden. Damit würde sich für das fragwürdige Zirkon II-Oxid eine freie Bildungsenthalpie von $\Delta G = -212 \pm 2$ kcal/Mol ergeben. Da bei den übrigen Oxiden vom Typ MO $-\Delta G$ stets kleiner als 150 kcal/Mol ist, muß die von Jacobs angegebene Dissoziationsenergie angezweifelt werden.

Ein Zirkonperoxid ist nur in hydratisierter Form bekannt und wird in der Literatur übereinstimmend als Peroxidhydrat $ZrO_3 \cdot nH_2O$ ($n \approx 2$) formuliert (23, 24). Es ist eine echte Peroxidverbindung mit der Konstitution einer Peroxozirkonsäure $(OH)_3Zr(OOH)$. Für dieses Peroxid wird kein ΔG angegeben, es läßt sich aber in analoger Weise wie bei ZrO abschätzen. Pissarjewsky (25) findet in einer allerdings sehr frühen Arbeit für die Reaktion $ZrO_2 \cdot aq + 1/2\,O_2 \longrightarrow ZrO_3 \cdot aq$ eine Bildungswärme von $\Delta H = -21,8$ kcal/Mol. Er bestimmte diesen Wert aus der Differenz der kalorimetrisch gemessenen Lösungswärme des ZrO_3-Hydrats in verdünnter H_2SO_4 und der Bildungswärme von $Zr(SO_4)_2$. Aus dem oben diskutierten $T \cdot \overline{\Delta S} = 3,5 \pm 0,5$ kcal/Mol pro Äquivalent Sauerstoff und dem gemessenen ΔH ergibt sich für $ZrO_2 \cdot aq + 1/2\,O_2 \longrightarrow ZrO_3 \cdot aq$ eine freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = -15 \pm 1$ kcal/Mol. Zusammen mit einem aus Tab. 1 gebildeten Mittelwert für $\Delta G\,(ZrO_2, ZrO_2 \cdot aq) = -253 \pm 4$ kcal/Mol errechnet sich somit die freie Bildungsenthalpie des Zirkonperoxidaquats zu $\Delta G\,(ZrO_3 \cdot aq) = -268 \pm 5$ kcal/Mol.

Beim System Zirkon - wäßrige Lösung muß außerdem mit der Möglichkeit einer Hydridbildung gerechnet werden. Zirkonhydride der Zusammensetzung ZrH_x (mit maximalem Wasserstoffgehalt x = 2) werden von mehreren Autoren beschrieben (26, 27, 28). Ein Produkt der genauen Zusammensetzung ZrH_2 entsteht beim Überleiten von gereinigtem H_2 über Zr-Pulver (26) bzw. durch Reduktion von ZrO_2 mit einem Überschuß an CaH_2 (29). Thermodynamische Daten der Zirkonhydride sind bisher nicht bekannt. Aus Abschnitt 27 dieser Arbeit ergibt sich jedoch ein Wert von $\Delta G\ (ZrH_2) \approx -38 \pm 2$ kcal/Mol, wobei die kathodische Bildung von ZrH_2 angenommen wird.

Im Anschluß an diese Übersicht über die einzelnen in Betracht kommenden Verbindungen sind in Tab. 1 die Bildungsenthalpien und freien Bildungsenthalpien der Oxide des Zirkons zusammengestellt.

Tab. 1 : Molare Bildungsenthalpien ΔH und molare freie Bildungsenthalpien ΔG der Zirkonoxide.

	$-\Delta G$ (kcal / Mol)	$-\Delta H$ (kcal / Mol)	Literatur
ZrO_2	$247,75 \pm 0,25$	$261,5 \pm 0,2$	(14)
	244,4		(18)
	247,7		(17)
$ZrO_2 \cdot aq$	(283,5)		(18)
$ZrO_2 \cdot 1\,H_2O$	311,5		(17)
$ZrO_2 \cdot 2\,H_2O$	370		(17)
ZrO	(212 ± 2)	$(218,5 \pm 1)$	(22, 14)
$ZrO_3 \cdot aq$	268 ± 5	$283,3 \pm$	(25)

Mit Hilfe dieser zusammengestellten Daten lassen sich nun für das System Zirkon-wäßrige Lösung eine Anzahl stofflich denkbarer Elektrodenreaktionen formulieren. In der nachfolgenden Tab. 2 sind die freien Reaktionsenthalpien für die Bildung der besprochenen Oxide aus Zirkon und Wasser nach der schematischen Reaktionsformel

$$Zr + nH_2O \longrightarrow ZrO_n + nH_2$$

und für die Oxydation

$$ZrO_m + (n\text{-}m)\,H_2O \longrightarrow ZrO_n + (n\text{-}m)\,H_2$$

von niederen zu höheren Zirkonoxiden zusammengestellt.

Tab. 2 : Die wichtigsten Elektrodenreaktionen am System Zr / wäßrige Lösung und deren reversible Potentiale bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode.

Reaktion	$+\Delta G$ (kcal/Mol)	$\varepsilon^{\circ}_{rev.}$ (V)
$Zr + H_2O \rightarrow ZrO + H_2$	$(-155,3 \pm 2)$	$(-3,4 \pm 0,42)$
$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$	$-134,4 \pm 0,25$	$-1,45 \pm 0,003$
$Zr + 3H_2O \rightarrow ZrO_2 \cdot H_2O + H_2$	-141 ± 5	$-1,53 \pm 0,05$
$Zr + 4H_2O \rightarrow ZrO_2 \cdot 2H_2O + H_2$	-143	$-1,56 \pm 0,2$
$Zr + 3H_2O \rightarrow ZrO_3\,aq + 3H_2$	-98 ± 5	$-0,71 \pm 0,04$
$ZrO + H_2O \rightarrow ZrO_2 + H_2$	$(+20,5 \pm 2,4)$	$(+0,44 \pm 0,05)$
$ZrO_2 + H_2O \rightarrow ZrO_3\,aq + H_2$	$+36,7 \pm 6$	$+0,8 \pm 0,2$
$ZrO_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow ZrO_3 \cdot H_2O + H_2$	$+43 \pm 6$	$+0,95 \pm 0,2$
$ZrO_2 \cdot 2H_2O + H_2O \rightarrow ZrO_3 \cdot 2H_2O + H_2$	$+45 \pm 6$	$+0,98 \pm 0,2$

Nach $\mathcal{E}_{rev} = \Delta G/zF$ ergeben sich die ebenfalls in Tab. 2 enthaltenen reversiblen Potentiale gegen die Normal-Wasserstoffelektrode für die möglichen Elektrodenreaktionen. Da aber die Angaben der dazu verwendeten Bildungswärmen zum Teil nur bis auf einige kcal genau sind, können sich diese Fehler recht erheblich auf die berechneten reversiblen Potentiale auswirken. Einige können also nur mit Vorbehalt Verwendung finden.

Da das Zirkon IV-oxid bei sehr tiefen Potentialen gebildet werden kann, ist - wie sich auch experimentell bestätigen läßt - selbst bei kathodischer Wasserstoffentwicklung mit einer Deckschichtbildung auf der Zirkon-Elektrode zu rechnen.

Bei höheren Potentialen wäre eine Oxydation des ZrO_2 zum ZrO_3aq denkbar. Nach den vorangegangenen Betrachtungen würde das reversible Potential dieser Oxydation bei etwa $0,8 \pm 0,2$ V liegen, bei einer Oxydation des Aquoxids $ZrO_2 \cdot aq$ läge der Wert um etwa nochmals ca. 0,2 V höher. In dieser Arbeit wird zwar in Lösungen die Perchlorationen enthalten, eine Oxydation des ZrO_2 bei Potentialen oberhalb 1,3 V gefunden. Es entsteht jedoch ein perchlorathaltiges Produkt (vergl. Abschn. 16), bei dessen Bildung Wasser und seine Dissoziationsprodukte nicht umgesetzt werden.

3. Experimentelle Bedingungen und Meßanordnungen

3.1. Aufbau der Meßzelle

Das Elektrodengefäß besteht aus einem ca. 1 Liter fassendem Glasgefäß, dessen oberer Rand plangeschliffen ist und sich so durch eine Plexiglasscheibe, durch welche die Elektroden eingeführt werden, luftdicht abschließen läßt. Der Schaber, mit dem eventuell vorliegende Deckschichten der Zr-Elektode bei Rotation periodisch abgeschabt werden können, besteht aus einer Diamantschneide, die von unten gegen die rotierende Ringelektrode angepreßt werden kann (30). Einen vereinfachten Schnitt durch das Versuchsgefäßt zeigt Abb. 1.

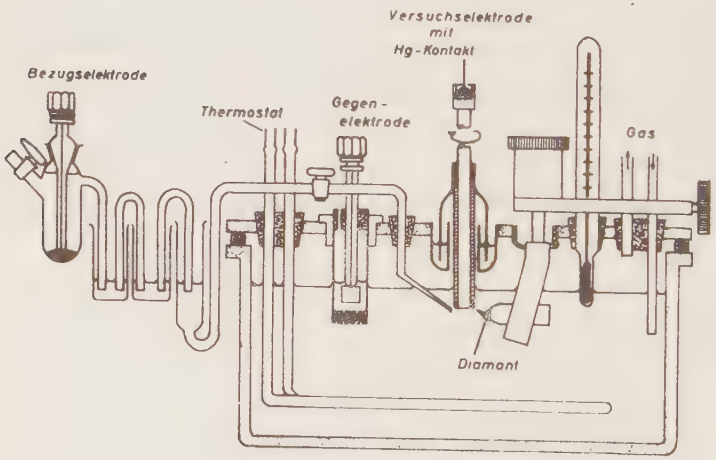


Abb. 1 : Schnitt durch die Meßzelle mit Schabvorrichtung

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen werden doppelt dest. H_2O und analysenreine $HClO_4$ bzw. H_2SO_4 verwendet. Das gewünschte pH wird mit NaOH eingestellt. Änderungen der ClO_4^--Konzentrationen werden durch Zusatz von $NaClO_4$ erreicht.

Sämtliche Messungen werden unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Als Schutzgas dient nachgereinigter Stickstoff der Fa. Linde, dessen Sauerstoffgehalt unter 0,1 % liegt.

Als Versuchselektrode VE dient eine rotierende Ringelektrode mit 1 mm Wandstärke und 9,2 mm Außendurchmesser. Somit ergibt sich eine geometrische Oberfläche von 0,25 cm^2. Das zylindrische Elektrodenmaterial ist von einem Glasrohr umgeben und innen und außen mit Epoxy-Harz, Epicote 828 der Fa. Shell, kombiniert mit dem Härter Versamid 125 der Fa. Schering, eingegossen, so daß nur eine ringförmige Stirnfläche der Elektrode mit dem Elektrolyten in Berührung steht. Die Untersuchungen werden an Schwammzirkon der Fa. Heraeus durchgeführt. Der Reinheitsgrad ist 99,5 %. Die maximalen Verunreinigungen, in ppm angegeben, sind:
Al 56, B 0,3, Cl 0,25, Cr 133, Ca 5, Se 677,
Hf 81, Mn 204, Ni 30, N 18, O 852, Pb 30, Si 36,
Ti 30 und V 20.
Vor jeder Meßreihe wird die Elektrode plangeschliffen und auf Diamantscheiben verschiedener Korngrößen bis herab zu 0,25 µ poliert. Anschließend wird sie mit Alkohol und dest. Wasser nachgespült und nach Einbringen in die Elektrolytlösung sofort die Messung begonnen.

Die Gegenelektrode GE besteht aus einem platinierten Pt-Blech mit 2 cm^2 Oberfläche. Sie befindet sich in der gleichen Versuchslösung und ist durch eine Glasfritte von der VE abgetrennt. Dadurch läßt sich vermeiden, daß der an der GE entwickelte Wasserstoff bzw. Sauerstoff in den Versuchsraum gelangt.

Als Bezugselektrode BE wird eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Sie steht über eine Haber-Lugginkapillare, 2 Fritten und 2 Zwischengefäßen mit dem Versuchsgefäß in Verbindung. Die Spannungen werden mit einem Oszillographen, Type 535 A, der Fa. Tektronix registriert und auf Werte gegen die Normal-Wasserstoffelektrode umgerechnet.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden folgende Meßverfahren angewendet:

3.2. Meßanordnung zur potentiostatischen Belastung

Die neuere Entwicklung hat besonders die potentiostatische Untersuchung (31) der Kinetik von Elektrodenreaktionen in den Vordergrund gestellt, weil dadurch Untersuchungen bei konstantem Potential, d.h. bei konstanter elektrochemischer Affinität für den Brutto-Elektrodenvorgang, möglich werden. Die Aufnahme von Strom-Spannungskurven an System, bei denen mit wachsender Spannung der Strom sinkt, kann ebenfalls nur mit Hilfe eines Potentiostaten geschehen.

Bei den Messungen dieser Arbeit wird ein Standard-Potentiostat von Wenking verwendet. Das Prinzip dieser potentiostatischen Regelanordnung sei kurz an Hand des Blockschaltbildes Abb. 2 erläutert.

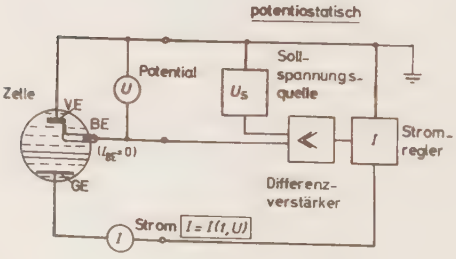


Abb. 2 :
Prinzipschaltbild einer potentiostatischen Meßanordnung.

Mit der Sollspannungsquelle wird eine bestimmte Spannung U_2, die sich im Idealfall zwischen VE und BE konstant einstellen sollte, vorgegeben. In Wirklichkeit ist aber im allgemeinen eine kleine Differenz zwischen Sollspannung und Istspannung vorhanden. Diese Differenz wird an den Eingang eines Differenzverstärkers gelegt, von diesem verstärkt und zur Steuerung der Endstufe benutzt. Diese verändert dann den Zellstrom so, daß die Istspannung gleich der Sollspannung wird.

Die bei vorgegebenem Potential gemessenen Strom-Zeit-Kurven werden mit einem Mikrographen der Fa. Kipp und Zonen registriert. Zur kontinuierlichen Sollspannungsänderung wird ein Präzisionspotentiometer (Helipot) mit Motorantrieb benutzt; die Sollspannung wird mit einem Knickverstärker überprüft.

3.3. Galvanostatische Meßmethode

Für die Ermittlung und Identifizierung von elektrochemischen Reaktionen sind Messungen des zeitlichen Verlaufs des Potentials nach Einschalten einer konstanten Stromdichte und nach Abschalten stromlos aufschlußreich. Die experimentelle Anordnung für galvanostatische Messungen ist im allgemeinen einfach. Der momentan eingeschaltete Strom muß trotz eines zeitlich veränderlichen Widerstands an der elektrolytischen Meßzelle VE - GE konstant bleiben. Bereits eine Gleichstromquelle mit einer Spannung U_B, die um ein Vielfaches größer ist als die Zellspannung U_Z und als die zu erwartenden Potentialänderungen, reicht oft für die galvanostatische Versuchsanordnung aus. Hierbei muß ein entsprechend hochohmiger Vorschaltwiderstand R vor die Meßzelle geschaltet werden. Der Strom ist dann

$$i = \frac{U_B - U_Z}{R}$$

Bei den vorliegenden galvanostatischen Messungen wird die Versuchselektrode in den meisten Fällen mit periodisch wiederkehrenden oder nur mit einzelnen Rechteckimpulsen belastet. Diese Methode bietet in vielen Fällen Vorteile gegenüber kontinuierlicher Belastung. Es kann insbesondere das sich während des Ruheintervalls einstellende Ruhepotential des untersuchten Systems verfolgt werden. Die schematische Darstellung für die Messung mit Einzelimpulsen zeigt Abb. 3.

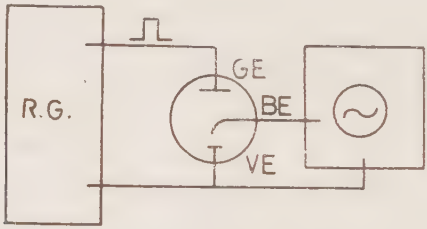


Abb. 3 : Blockschaltbild der elektronischen Meßanordnung für intermittiert galvanostatische Belastung der Versuchselektrode mit oszillographischer Registrierung der Bezugsspannung. R.G. = Generator für Rechteck-Stromimpulse.

Der elektronische Generator (RG) zur Erzeugung der Stromrechteckimpulse entspricht dem von K. Nagel et al. (32) vorgeschlagenen. Der Potential-Zeitverlauf wird bei Vorgabe von einmaligen oder periodischen Stromrechteckimpulsen oszillographiert (Tektronix, Type 535 A) oder mit Hilfe eines Enographen der Fa. Rohde und Schwarz registriert.

3.4. Festlegungen zu den gemessenen elektrischen Größen

Die gemessenen Ströme I werden stets durch die geometrische Elektrodenoberfläche $f = 0,25\ cm^2$ dividiert, als Stromdichte

$$i = I/f \quad (1)$$

angegeben. Das gleiche gilt für Ladungen, die als Ladungsbelegungen

$$q = \int i \cdot dt \quad (2)$$

(z.B. in $mA\ s/cm^2$) angegeben werden. Die gemessene, auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogene Spannung zwischen Versuchs- und Bezugselektrode wird mit U bezeichnet. Das Potential ξ dagegen ist die um die Widerstandspolarisation R'i verminderte Spannung:

$$\xi = U - R'i\ . \quad (3)$$

Ohm'sche Widerstände R' sowie Polarisationswiderstände R und Polarisationskapazitäten C sind im folgenden ebenfalls auf die geometrische Oberfläche bezogen und bedeuten Widerstandsbelegungen (z.B. in $\Omega \cdot cm^2$) bzw. Kapazitätsbelegungen (z.B. in $\mu F\ cm^{-2}$). Zur Vereinfachung wird trotzdem meist von "Widerständen", "Strömen" und "Ladungen" gesprochen.

4. Hinweise für das Vorliegen einer passivierenden Deckschicht durch stationäre und instationäre Strom-Spannungskurven

Auf Grund der thermodynamischen Daten (vergl. Absatz 2) ist am System Zr/wäßrige Lösung bereits gesamtstromlos mit oxidischen Deckschichten aus ZrO_2 zu rechnen. Das Potential für die Reaktion

$$Zr + 2\,H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \quad (4)$$

liegt bei Standardbedingungen bei

$$\varepsilon^o\,(Zr/ZrO_2) = 1,45 \pm 0,03\ V\ .$$

Um Aussagen über Art und Aufbau dieser Deckschichten machen zu können, werden zunächst stationäre Untersuchungen am System $Zr / 1n\ HClO_4$ durchgeführt.

Potentiostatisch wird bei punktweise vorgegebenem Potential, wodurch die Überspannungen der einzelnen Elektrodenreaktionen festgehalten werden, jeweils die zeitliche Änderung des Stromes bis zum stationären Endwert registriert und aus diesen Punkten "stationäre U(i)-Kurven" konstruiert (Abb. 4).

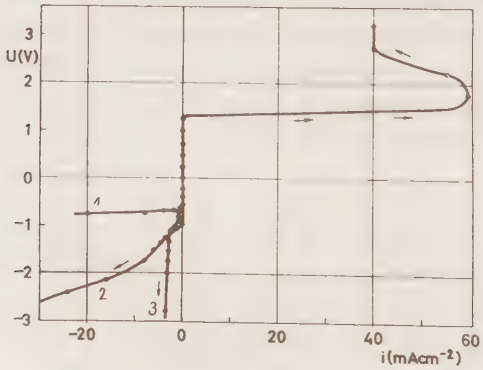


Abb. 4 : Stationäre Strom-Spannungskurven am System $Zr/1n\ HClO_4$ anod. Vorbelastung ca 1 V (1), ca 1,5 V (2), ca 3 V (3)

Es zeigt sich, daß im Potentialbereich ε = - 0,66 V bis + 1,30 V die stationären Ströme unterhalb 10 $\mu A\ cm^{-2}$ bleiben, die Elektrode also ausgeprägt passiv ist. In 1 n $HClO_4$ steigt oberhalb dieses kritischen Potentials von ε = 1,3 V (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode) der Strom sehr rasch um fast 4 Zehnerpotenzen an, die Elektrode wird transpassiv. Dieses ungewöhnliche Verhalten einer ausgeprägten Aktivierung wird nur in Perchlorsäure gefunden, in Schwefelsäure beispielsweise bleibt das Metall auch bei höheren Potentialen passiv (Abb. 5). Der Potentialbereich der anodisch aktivierten Zirkonelektrode, insbesondere der Aktivierungsvorgang, soll in Abschn. M bis 20 dieser Arbeit ausführlich behandelt werden.

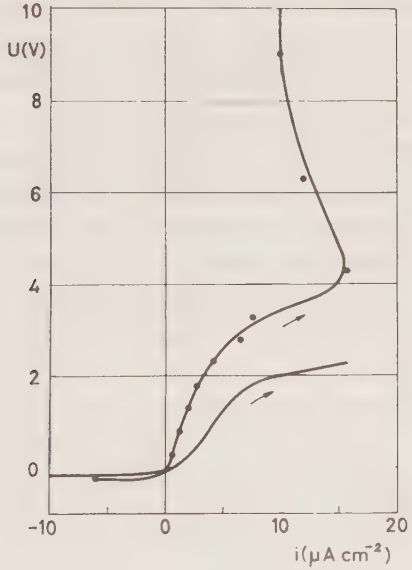


Abb. 5 : Stationäre (•—•) und instationäre (—) Strom-Spannungskurve am System Zr / 1 n H_2SO_4

In 1 n H_2SO_4 werden zwar im Bereich von 3 bis 4 V bei stufenweiser Erhöhung des Potentials die Ströme nur sehr langsam stationär, aber der anodische Gesamtstrom bleibt unter 10 $\mu A\ cm^{-2}$ und das merkwürdige, aktive Verhalten von Zirkon in Perchlorsäure mit 10 000 fach erhöhtem anodischen Strom kann bis hinauf zu 20 V nicht gefunden werden.

In weiteren Untersuchungen wird zur Aufnahme instationärer U(i) Kurven am System Zr / 1n $HClO_4$ die Sollspannung kontinuierlich verändert. Je höher die Änderungsgeschwindigkeit $\dot{U} = dU/dt$ ist, umso weiter wird sich die Halbzelle von stationären Zuständen entfernen und die Abweichungen von der stationären Kurve können Aussagen über instationäre Halbzellenreaktionen geben (33). Dann enthält nämlich der Gesamtstrom auch instationäre Teilströme. Insbesondere machen sich dabei der Auf- und Umbau von Deckschichten bemerkbar. Die Untersuchungen sind mit gleichförmig geändertem Potential bei verschiedenen Geschwindigkeiten dU/dt durchgeführt worden. Die Abb. 6 zeigt beispielsweise instationäre Strom-Potentialkurven im Passivbereich bei gleichförmig erhöhtem, wie auch erniedrigtem Potential mit einer Änderungsgeschwindigkeit von $\dot{U}$ = 0,2 V/min.

(Abbildung 6 siehe nächste Seite)

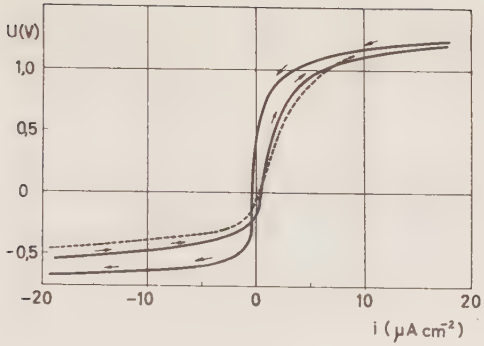


Abb. 6 : Stationäre (·····) und instationäre (—) U(i) Kurven am System Zr / 1 n $HClO_4$ im Passivbereich.

Die instationären Kurven sind vor allem im Vergleich mit der entsprechenden stationären Strom-Spannungskurve wichtig, da die Unterschiede, wie schon gesagt, auf Deckschichtumsätze hinweisen können. Aus diesem Grunde ist in Abb. 6 die stationäre U(i)-Kurve mit eingezeichnet. Wie man sieht, sind die Abweichungen in dem hier gezeigten Bereich nicht erheblich, es treten nach Potentialänderungen keine Stromspitzen auf, woraus man schließen darf, daß hier kein (erheblicher und gegebenenfalls sehr langsamer) Deckschichtumsatz stattfindet (vergl. Absatz 8).

Die entsprechenden instationären Strom-Potentialkurven am System Zr/1n H_2SO_4 sind in Abb. 7 dargestellt.

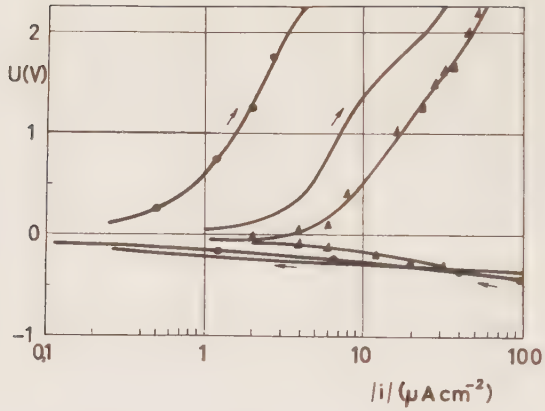


Abb. 7 : Stationäre und instationäre U(i)-Kurven am System Zr / 1n H_2SO_4.

• stat. potentiostatisch, ▲ stat. galvanostalisch, —— instationär

5. Oxidschichten in Potentialbereichen mit kathodischer Wassterstoffentwicklung

In H_2SO_4 sind im Potentialbereich unterhalb - 0,1 V die Gesamtströme negativ (Abb. 7) und es kann Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Am System Zr/1n $HClO_4$ dagegen findet eine merkliche H_2-Entwicklung erst bei hohen Überspannungen statt, die noch stark von der Vorgeschichte abhängen (Abb. 8).

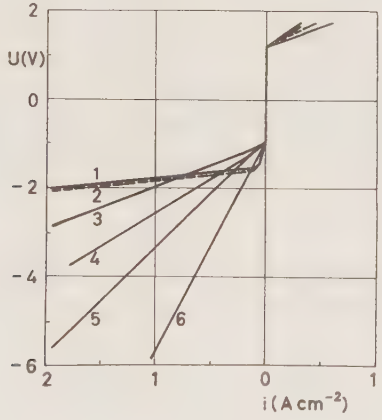


Abb. 8 : Instationäre kathodische U(i)-Kurven in Abhängigkeit von der Dauer der anodischen Vorbelastung (vergl. Tab. 3).

Wird an einer frischen Elektrode bei 0 V beginnend das Potential gleichförmig erniedrigt (U = - 0,4 V/min), so setzt erst unterhalb - 1 V eine merkliche H_2-Entwicklung ein und der gesamtkathodische Strom steigt, von dem anfänglichen flacheren Teil der Kurve abgesehen, unterhalb - 1,6 V nahezu linear mit der Potentialerniedri-

gung an (Abb. 8, Kurve 1). Hieraus darf geschlossen werden, daß hier der differentielle Polarisationswiderstand gegenüber dem Ohm'schen Widerstand R', vernachlässigt werden kann.

Eine vorausgehende punktweise, anodische Belastung bei verschiedenen Potentialen des Passivbereichs, d.h. verschiedenen Passivschichtdicken, haben offensichtlich keinen entscheidenden Einfluß auf dieses instationäre, kathodische Verhalten (Abb. 8, Kurve 2). Auf Grund dieses Befundes liegt für die kathodische Wasserstoffentwicklung am Zirkon eine erhebl. Hemmung vor. Aus dem linearen Teil der U(i)-Kurven ergibt sich ein Elektrolytwiderstand von $R_{\Omega} = 0,3\ \Omega\ cm^2$.

Belastet man dagegen vor Aufnahme der instationären, kathodischen Kurven im Transpassivbereich (oberhalb 1,3 V), so setzt die Wasserstoffentwicklung bei etwas geringeren Überspannungen, etwa bei - 0,9 V ein, und der kathodische Strom steigt mit fallendem Potential um so langsamer, je länger die Elektrode zuvor im transpassiven Zustand belastet wird. Mit der Dauer anodischer Vorbelastung steigt somit auch der Widerstand R' an. Bei 40 min Vorbelastung mit ca. 300 mA cm^{-2} erreicht R' den 6-fachen Wert. Zieht man von R' den Lösungswiderstand $R_{\Omega} = 0,3\ \Omega\ cm^2$ ab, so ergeben sich Widerstände R (Tab. 3), die vermutlich in den elektrolytgefüllten Poren eines im transpassiven Bereich ausfallenden, porösen und schlecht haftenden Zirkon IV-oxids auftreten (vergl. Abschn. 13)

Tab. 3 : Ohmscher Widerstand der Elektrode in Abhängigkeit von der Dauer t_a der anodischen Vorbelastung bei U = 1,74 V.

t_a (min)	0	2	10	20	40
R' (Ωcm^2)	0,28	0,99	1,64	2,44	4,76
$R = R' - R_\Omega$	0	0,71	1,36	2,16	4,48
Abb 8 Kurve	1, 2	3	4	5	6

Die Kinetik der Wasserstoffentwicklung wird also stark durch die Beschaffenheit der anodisch erzeugten Deckschichten beeinflußt. Während die Passivschicht bei nicht zu niedrigen Potentialen eine Hemmung für die Durchtrittsreaktion der H_2-Entwicklung darstellt, wird bei vorhandenen Transpassivschichten die Transporthemmung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies zeigen auch instationäre Untersuchungen an einer im transpassiven Zustand vorbelasteten Zirkonelektrode im kathodischen Bereich von 0 bis -3 V (Abb. 9).

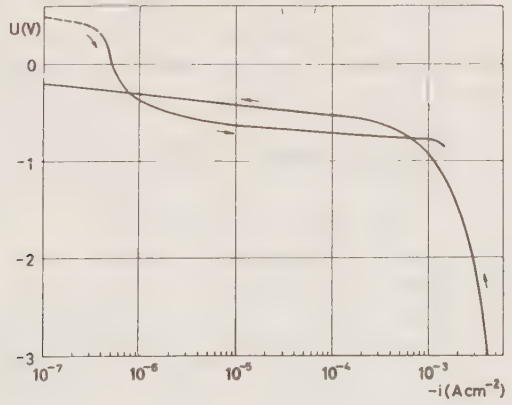


Abb. 9 : Instationäre U(i)-Kurve einer im Transpassivbereich vorbelasteten Elektrode in 1 n $HClO_4$, kathod. Ströme.

6. Inhibierender Einfluß der Passivschicht auf Korrosion und Wasserstoffentwicklung

Zum Nachweis des Vorhandenseins und zur Klärung des Einflusses von Passivschichten auf die Geschwindigkeit der Korrosion des Zirkons und der kathodischen Wasserstoffentwicklung ist es wünschenswert, das Verhalten mit dem einer deckschichtfreien Elektrode zu vergleichen. Die Schabmethode (28) hat sich dabei als eine relativ einfache und wirksame Methode zur Beseitigung von Deckschichten erwiesen. Durch hinreichend schnelles periodisches Schaben läßt sich somit während der Messung eine nahezu deckschichtfreie Metalloberfläche erzielen. Am System Zr/1n $HClO_4$ wird im Passivbereich bei verschiedenen potentiostatisch vorgegebenen Potentialen geschabt. Nachdem sich z. B. bei U = + 0,74 V ein stationärer anodischer Strom von 5 $\mu A\ cm^{-2}$ eingestellt hat, wird die Passivschicht durch periodisches Schaben beseitigt. Es treten dabei hohe anodische Stromdichten (20 mA/cm^2) auf, welche etwa um einen Faktor 500 größer sind als an der ungeschabten Elektrode, womit der Beweis erbracht ist, daß an der ungeschabten Elektrode eine Deckschicht vorliegt, welche im stationären Zustand die anodische Korrosion des Metalls nahezu verhindert. Die während des Schabens gemessenen Stromwerte entsprechen nicht ganz denen einer vollkommen schichtfreien Oberfläche, sie stellen vielmehr Mittelwerte zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schabvorgängen dar, da in der Zwischenzeit jeder Umdrehung der Elektrode (ca. 0,2 sec) bereits wieder die korrosionshemmende Passivschicht teilweise nachgebildet werden kann. Nach dem Schaben erreicht die Elektrode in weniger als 1 sec wieder ihren passiven Zustand, wobei der Korrosionsstrom um Größenordnungen abfällt. So darf man also annehmen, daß zur Passivierung höchstens wenige Molekellagen dicke Schichten erforderlich sind. Zu diesem Ergebnis führt auch die Auswertung des

Strom-Zeitverlaufs nach Erzeugung einer weitgehend schichtfreien Elektrodenoberfläche bei U = + 0,74 V (vergl. Abschnitt 7, Abb. 11, Kurve 6).

Bei U = - 0,61 V steigt der Strom während des Schabens sogar auf einen stark positiven Wert (i = + 5 mA/cm^2) an. Dies läßt sich durch Überlagerung eines geringen kathodischen Teilstromes der Wasserstoffentwicklung mit einem anodischen Ionenstrom, welcher im ungeschabten Zustand stark gehemmt ist, erklären (Abb. 10, Kurve 1). Das heißt, die Wasserstoffentwicklung wird durch die Beseitigung der Deckschicht relativ wenig erhöht, verglichen mit dem Korrosionsstrom.

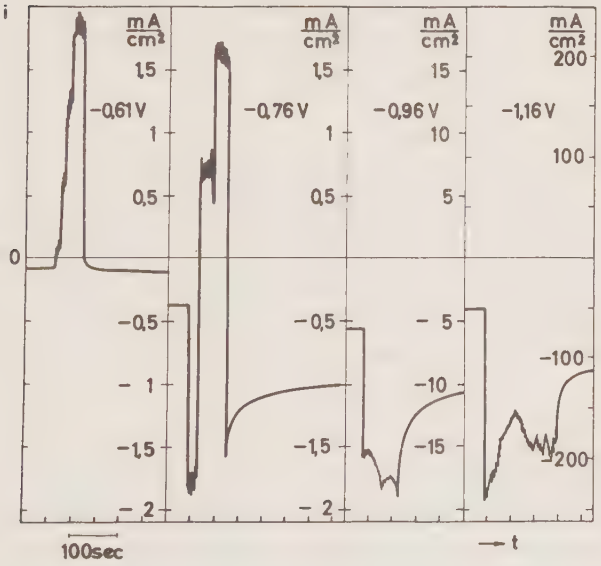


Abb. 10 : Strom-Zeitverläufe vor, während und nach dem Schaben bei vorgegebenen Potentialen von - 0,61 , - 0,76 , - 0,96 und - 1,16 V.

Ein äußerst merkwürdiges Verhalten der Zirkonelektrode wird während des Schabens bei U = - 0,76 V gefunden. Geht man von einem stationären Zustand mit - 0,4 mA/cm^2 aus und beginnt die Schicht durch periodisches Schaben bei geringem Schabdruck abzutragen, wobei bei jeder Umdrehung nur Teile der Schicht beseitigt werden, so steigt zunächst der kathodische Strom an. Wird der Druck erhöht, so daß die gesamte Deckschicht beseitigt wird, so treten plötzlich stark positive Gesamtströme auf. Nach dem Schaben erreicht die Elektrode in weniger als 0,1 sec wieder ihren passiven Zustand, der Korrosionsstrom wird dadurch so stark vermindert, daß der kathodische Wasserstoffstrom wieder überwiegt und der Gesamtstrom negativ wird (- 16 mA/cm^2). Anschließend klingt er langsam auf seinen betragsmäßig kleineren stationären Wert ab (Abb. 10, Kurve 2), wobei aber zu bemerken ist, daß dieser um einen Faktor 2 größer ist als vor dem Schaben. Dies dürfte auf die Aufrauhung der Oberfläche während des Schabens zurückzuführen sein.

Bei noch tieferen Potentialen findet nur noch Wasserstoffentwicklung statt. Durch Abtragung der Schicht wird dementsprechend der Strom ausschließlich in kathodischer Richtung erhöht (Abb. 10, Kurve 3 u. 4). Nach dem Schaben nähert sich bei tiefen Potentialen entsprechend einer geringeren Schichtbildungsgeschwindigkeit die Elektrode nur langsam ihrem stationären Zustand, in dem der Strom etwa auf die Hälfte abnimmt.

Die Untersuchungen lassen sich wie folgt deuten : An einer schichtfreien Elektrode genügt bereits eine monomolekulare Bedeckung des Metalls, um den Metallionenstrom um Größenordnungen zu verringern. Dies spricht für eine Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Auf den Wasserstoffstrom hat dieser Initialvorgang kaum einen Einfluß. Erst eine weitere Schichtdickenzunahme, bei

der die Korrosion noch stärker gehemmt wird wirkt sich auch auf die Wasserstoffentwicklung inhibierend aus. Offenbar nimmt mit dem Schichtwachstum die Transporthemmung der Elektronen wenigstens in kathodischer Richtung erheblich zu.

Die Schabelektrode liefert somit den Beweis für das Vorhandensein einer Passivschicht am System Zr / 1n $HClO_4$ selbst bei stationärem kathodischen Gesamtstrom oberhalb von - 0,75 V.

7. Zeitgesetze der anodischen Schichtbildung bei konstantem Potential

Wird zur Zeit $t = 0$ ein konstantes, stromunabhängiges Elektrodenpotential sprunghaft erhöht, so bildet sich eine zeitabhängige Stromdichte $i\ (t)$ aus. Es fließen zunächst höhere, allmählich auf den neuen stationären Wert abklingende Ströme. Am System Zr / 1n $HClO_4$ sind solche Abklingkurven nach stufenweiser Erhöhung des Potentials um 0,25 oder 0,5 V im Passivbereich aufgenommen worden (Abb. 11).

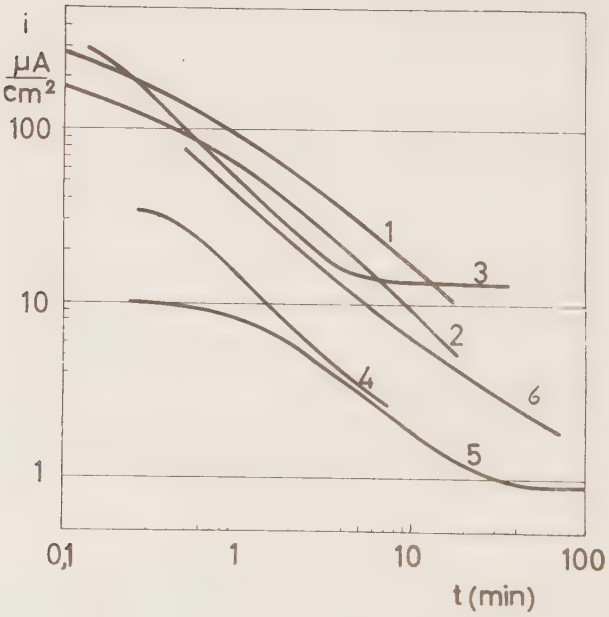


Abb. 11 : Strom-Zeitkurven nach stufenweiser Erhöhung des Potentials um 0,25 V : + 0,24 V (Kurve 1, 5), 0 V (Kurve 2), um 0,5 V : + 1,24 V (Kurve 3), 0,74 V (Kurve 4), nach Schaben: + 0,74 V (Kurve 6) (vergl. S. 29).

Die Kurven zeigen in doppelt logarithmischer Darstellung bei den verschiedenen, aufgeprägten Potentialen einen ähnlichen Verlauf. Mit zunächst steiler werdender Neigung nähern sie sich einem weitgehend linearen Bereich, in dem der Strom proportional zu $t^{-\alpha}$ mit $\alpha = 0,85 \pm 0,1$ abnimmt.

Es ist zu bemerken, daß die Untersuchungen teilweise eine unterschiedliche Vorgeschichte aufweisen. Wird an einer Elektrode nach vorausgehender Passivierung kathodisch Wasserstoff entwickelt und dann das Potential stufenförmig erhöht, so erhält man die in Abb. 11 dargestellten Kurven 1 und 2. Nach intensiver Vorbelastung im transpassiven Bereich (oberhalb 1,3 V) führen analoge Untersuchungen zu ähnlichen Abklingkurven, aber geringeren Anfangsstromwerten (Abb. 11, Kurve 3 bis 5).

Im Anschluß an eine weitgehende Beseitigung der Deckschichten durch periodisches Schaben klingt der Strom während des Aufbaues der Passivschicht z.B. bei + 0,74 V, von einem Initialvorgang der Passivierung abgesehen, ebenfalls nach dem oben beschriebenen Zeitverlauf ab. (Abb. 11, Kurve 6 u. S 34).

Zieht man von den gemessenen Strom-Zeitkurven die sich schließlich einstellenden, stationären Stromwerte i_{stat} ab, so lassen sich die Abklingkurven in doppelt logarithmischer Darstellung durch eine Parallelverschiebung der Zeitskala um t_o linearisieren (Abb. 12). Es zeigt sich, daß nach sprunghafter Potentialerhöhung im Passivbereich der Stromrückgang durch folgendes Zeitgesetzt beschrieben werden kann:

$$i - i_{stat} = i_o \, (t + t_o)^{-\alpha} \qquad (5)$$

mit einer Neigung $\alpha = 2,5 \pm 0,5$.

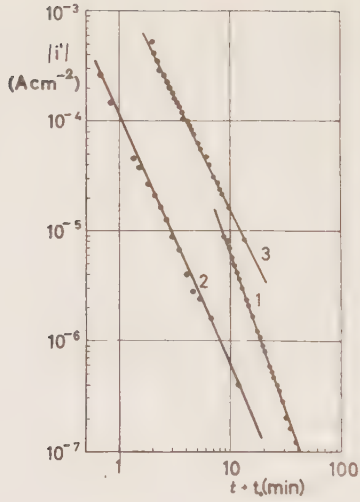


Abb. 12 : Linearisierte Strom-Zeitkurven nach stufenförmiger Potentialerhöhung($i' = i - i_{stat}$).

Für U = + 0, 24 V ergeben sich beispielsweise folgende Werte (Abb. 12, Kurve 1) :

i_{stat} = 0, 92 $\mu A\ cm^{-2}$

i_o = 7, 12 $mA\ cm^{-2}$

t_o = 9 min

α = 2, 97

und für U = + 1, 24 V (Abb. 12, Kurve 2) :

i_{stat} = 13, 2 $\mu A\ cm^{-2}$

i_o = 108 $\mu A\ cm^{-2}$

t_o = 0, 5 min

α = 2, 26 $\pm$ 0, 25

Auch das Abklingen des kathodischen Wasserstoffstromes nach vorausgehender Deckschichtenbeseitigung durch Schaben und spontan erfolgter Passivierung bei U = - 0,76 V (vergl. auch Abschn. 5, Abb. 10) erfolgt nach einem solchen Zeitgesetz (Abb. 12, Kurve 3).

8. Dicke der Passivschicht

Die im vorangehenden Abschnitt besprochene Zeitabhängigkeit des Gesamtstromes nach stufenförmiger Änderung des Potentials kann zur Untersuchung des Schichtdickenwachstums herangezogen werden. Die während der Einstellung des neuen stationären Zustands umgesetzte Ladung ist nämlich ein Maß für den Deckschichtumsatz und somit auch für die Schichtdickenänderung $\Delta\delta$. Dabei können, je nachdem ob das Potential erhöht oder erniedrigt wird, Schlüsse auf die Zu- oder Abnahme der Dicke gezogen werden.

Kann man die Korrosionsstromdichte vereinfachend zeitunabhängig annehmen, womit sie also dem stationären Endwert des Gesamtstromes i_{stat} entspräche, so ergibt sich aus der Differenz der fließenden Gesamtladung und der des Metallionenumsatzes direkt eine obere Grenze für die Schichtdickenänderung $\Delta\delta$:

$$\overline{\Delta\delta}(t) = \frac{f}{f^*} \cdot \frac{V}{z \cdot F} \int_0^t (i - i_{st})\, dt \qquad (6)$$

wobei V das Molvolumen der Schicht, f die geometrische Oberfläche, das Verhältnis der wahren zur geometrischen Oberfläche, $\frac{f^*}{f}$, den Rauhigkeitsfaktor und F die Äquivalentladung bedeuten.

Es wird allerdings vorausgesetzt, daß gleichzeitig keine zusätzlichen Reaktionen wie z. B. H_2-Entwicklung stattfinden, welche die Verhältnisse erheblich erschweren würden.

Die experimentell gefundenen i (t)-Kurven nach stufenweiser Potentialerhöhung (vergl. Abschn. 7, Abb. 11) werden gemäß Gl. (6) hinsichtlich der zum Deckschichtaufbau umgesetzten Ladungen ΔQ graphisch integriert. Die linearisierten Abklingkurven (vergl. Abschn. 7,

Abb. 12) werden zusätzlich numerisch integriert. Nimmt man entsprechend der Reaktionsgleichung ,

$$Zr + 2\,H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \quad ,$$

an, daß die Zahl der pro Formelumsatz fließenden Äquivalentladungen $z = 4$ ist, und für das Molvolumen der Schicht $V = 21,5 \pm 0,5\ cm^3\ Mol^{-1}$ (34), so ergibt sich unmittelbar aus den gefundenen ΔQ-Werten die Änderung der Schichtdicke zu

$$\overline{\Delta\delta} = \Delta Q\ (5,4 \pm 0,1) \quad \text{Å cm}^2 / \text{mA s} \qquad (7) \quad .$$

Die Auswertungen ergeben, daß die Schichtdickenzunahmen pro Spannungserhöhung um 1 V, unabhängig vom vorliegenden Potential selbst, im stationären Zustand bei einem Rauhigkeitsfaktor 2

$$\frac{\overline{\Delta\delta}}{\Delta U} = 25\ \text{Å / V} \qquad (8)$$

beträgt. Nach Angaben von Young (35) finden einige Autoren in HNO_3 und anderen Elektrolyten bei Zimmertemperatur übereinstimmend Schichtdicken von ca. 20 Å / V.

Die Änderung der mittleren Zahl der Molekellagen $\Delta\bar{n}$ läßt sich nach

$$\Delta\bar{n} = \Delta\delta \sqrt[3]{\frac{N_o}{V}} \qquad (9) \quad ,$$

wobei N_O die Loschmidt-Konstante und V das Molvolumen bedeuten, zu

$$\frac{\overline{\Delta n}}{\Delta U} = \frac{7,6\ \text{Molekellagen}}{V} \qquad (10)$$

abschätzen. Als maximale Dicke der Passivschicht wären also am System Zr / 1n $HClO_4$ am oberen Ende des Passivbereichs bei 1,3 V, also 2,75 V über dem reversiblen Potential der ZrO_2-Bildung, ca. 20 Molekellagen zu erwarten, was einer Dicke von ungefähr 65 Å entspricht.

Etwa die gleiche Dicke erhält man aus Untersuchungen der Passivschichtbildung nach weitgehender Beseitigung der Deckschicht durch

Schaben. Beispielsweise findet man für die dabei fließenden Ströme bei + 0,74 V folgendes Zeitgesetz (Abb.11, Kurve 6) :

$$i - i_{stat} = i_o \, (t/sec)^{-\alpha} \qquad (11)$$

mit $i_{stat} = 1\ \mu A/cm^2$, $i_o = 1,28\ mA/cm^2$ und $\alpha = 0,84$.

Durch Integration folgt:

$$q = \int (i - i_{stat})\, dt = 8\ mA/cm^2\ (t/sec)^{+\ 0,16} \qquad (12)$$

Das Wachstum der Schicht käme demnach theoretisch niemals zum Stillstand und die Dicke nähert sich auch keinem Endwert.

Rechnet man beispielsweise die zum Erreichen einer quasistationären Stromdichte, die nach den vorliegenden Untersuchungen nach ca. 10^3 sec angenommen werden kann, umgesetzte Ladungsmenge aus, so ergibt sich $q = 24\ mA\ s\ cm^{-2}$. Da zur Bildung einer monomolekularen Schicht mit z-wertigen Metallionen eine Ladung von 0,15 mAs cm^{-2} wahrer Oberfläche erforderlich ist, würde sich in unserem Fall nach 10^3 sec eine 10 molekulare Schicht ergeben.

Da aus den Messungen ersichtlich ist, daß nach Unterbrechung der Schabversuche die Elektrode in weniger als 0,1 sec wieder ihren passiven Zustand erreicht hat, darf man nach obigem Zeitgesetz annehmen, daß zur Passivierung höchstens eine monomolekulare bis bimolekulare Schicht erforderlich ist.

9. Polarisationswiderstand und Polarisationskapazität der passiven Zirkonelektrode

Nach Einschalten oder Ändern eines konstanten Stromes wird sich nicht unmittelbar die entsprechende Überspannung einstellen. Ein gewisser Anteil des Polarisationsstromes wird zunächst als Kapazitätsstrom $i_c = C \cdot d\eta / dt$ zur Änderung der Ladung der Doppelschicht verwendet. Die Überspannung beginnt also von $\eta = 0$ an zu wachsen und geht erst mit der Zeit asysmptotisch in den Gleichstromwert über, der im vorliegenden Fall als Durchtrittsstrom i_d zu einem elektrochemischen Umsatz führt. Der gesamte von außen vorgegebene Strom setzt sich also aus i_c und i_d zusammen, woraus sich die Beziehung

$$i = C \cdot d\eta/dt + i_d(\eta) = C \cdot d\eta/dt + \eta/R \qquad (13)$$

ableitet, wobei R der - im allgemeinen stromabhängige - auf die geometrische Oberfläche bezogene Polarisationswiderstand ist.
Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich Polarisationskapazität und Polarisationswiderstand bestimmen. Bei hinreichend kleiner Überspannung verhält sich dann die Elektrode wie ein Ohm'scher Widerstand, dem ein Kondensator parallel geschaltet ist. Im Augenblick der Stromänderung ergibt sich aus der Anfangsneigung der oszillographisch registrierten $\eta(t)$-Kurve unmittelbar die Doppelschichtkapazität

$$C = \frac{\Delta i}{(d\eta/dt)_{t=0}} \qquad (14)$$

Die Experimente ergeben am System Zr / 1n $HClO_4$ sowohl aus anodischen wie aus kathodischen Einschaltvorgängen im Passivbereich eine Polarisationskapazität von

$$C = 20\ \mu A\ cm^{-2}\ ,$$

- ein für reine Doppelschichtkapazitäten häufiger Wert. Aus den oszillographischen Potential-Zeitkurven im Zeitpunkt des Abschaltens bei i = 0 läßt sich der Polarisationswiderstand aus

$$d\eta / dt = \eta / RC \qquad (15)$$

bestimmen.

Einige experimentell gefundenen Werte nach anodischer und kathodischer Belastung sind in Tab. 4 zusammengestellt.

$i \ \frac{mA}{cm^2}$	0,4	0,8	4	- 0 2	- 0,4
R ($k\,\Omega cm^2$)	11,5	6,5	1,2	12	9

Tab. 4
Durchtri
widerstä
der pass
Zr-Elekt

Bei tiefen Potentialen, wo ausschließlich H_2-Entwicklung angenommen werden darf, läßt sich die Strom-Überspannungsfunktion durch

$$i = -i_o \exp\ (-\eta / \phi) \qquad (16)$$

annähern, wobei $\phi = R \cdot T / \alpha \cdot z \cdot F$ ist.

Mit Hilfe der in Tab. 4 gefundenen Werte läßt sich aus Gleichung (16) $\phi = 70$ mV errechnen, woraus für den Durchschnittsfaktor bei z=2

$$\alpha \approx 0,8$$

folgt. Die Austauschstromdichte i_o läßt sich zu

$$i_o \approx 10^{-7}\ A\,cm^{-2}$$

abschätzen.

10. Strom-Spannungskurve an Passivschichten konstanter Dicke

Läßt man an einer Zirkonelektrode in 3n ClO_4^- (pH = 1, 9) bei 0, 95 V eine stationäre Dicke der Passivschicht sich einstellen und ändert jeweils aus diesem stationären Zustand heraus für ca. 10 bis 20 sec die Spannung zu höheren und tieferen Werten, so erhält man die in Abb. 13 dargestellte Strom-Spannungskurve.

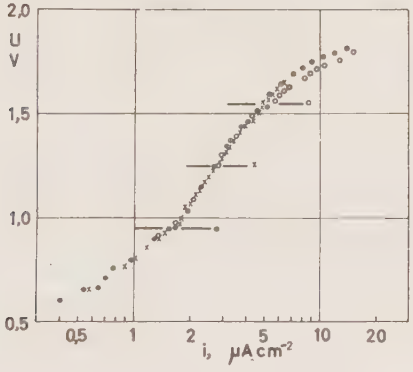


Abb. 13 : Anfangsstrom-Spannungskurve an Zirkon in 3n ClO_4^- (pH = 1, 9), ausgehend von stationären Zuständen bei + 0, 95 V, + 1, 25 V und + 1, 55 V.

Auch wenn man von einem stationären Zustand bei + 1,25 V oder bei 1,55 V ausgeht, erhält man im Rahmen der Reproduzierbarkeit die gleiche U(i)-Kurve. Dies läßt sich nur damit erklären, daß für die restliche Metallauflösung der Durchtritt von Metallionen durch eine Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist und die Schichtdicke sich nur wenig und langsam ändert. Dies steht im Einklang mit den gemessenen Polarisationswiderständen und Polarisationskapazitäten (Abschn. 9) und den Strom-Zeitkurven nach stufenförmiger Potentialerhöhung (Abschn. 8) in 1n $HClO_4$.

11. Reversibles Potential des Übergangs zwischen dem passiven und dem transpassiven Zustand

Zirkon verhält sich in sauren, wäßrigen Lösungen im allgemeinen bis zu hohen Potentialen passiv (36, 37, 38, 39). Seine große Beständigkeit wird in den letzten Jahren technisch ausgenutzt (40). In perchlorsaurer Lösung dagegen ist Zirkon nur unterhalb 1,3 V ausgeprägt passiv (vergl. Abb. 14). Oberhalb dieses kritischen Potentials zeigt es im Vergleich zu anderen passivierbaren Metallen, wie Eisen (41), Kobalt (42) und Nickel (43) ein ungewöhnliches Verhalten. Nach Überschreiten dieses Potentials setzt plötzlich Aktivierung ein, und es fließt ein um Größenordnungen höherer Korrosionsstrom. Das Metall wird transpassiv. Dieser Übergang in den transpassiven Zustand soll nun behandelt werden.

Zur Aufnahme einer stationären Strom-Spannungskurve am System Zr / 1n $HClO_4$ im passiven und transpassiven Bereich wird die konstant vorgegebene Spannung U jeweils um 0,5 V erhöht und der stationäre Strom i abgewartet. Dabei wird im Passivbereich zusätzlich zu einem geringen Metallkorrosionsstrom zunächst ein weiterer Teilstrom auftreten, der zum Wachstum der Passivschicht führt.

Das Ausmaß des Stromrückganges während der Einstellung des neuen stationären Zustands ist in Abb. 14, Kurve 1, durch horozontale Linien an den Meßpunkten ersichtlich.

Beim Übergang in den transpassiven Zustand nimmt in einem Potentialbereich von ca. 0,15 V der stationäre Gesamtstrom um fast 4 Zehnerpotenzen zu (Abb. 14, Kurve 1). Es ist zu beachten, daß beim Einstellen eines stationären Zustandes in diesem Übergangsgebiet der Strom um etwa 2 Zehnerpotenzen ansteigt, während er im

Passivbereich mit entsprechender Zunahme der Schichtdicke etwas abnimmt. Im transpassiven Bereich haben dann weitere Spannungserhöhungen keinen erheblichen Einfluß auf den Strom, der nur noch wenig erhöht wird und stationär etwa 60 mA cm^{-2} beträgt.

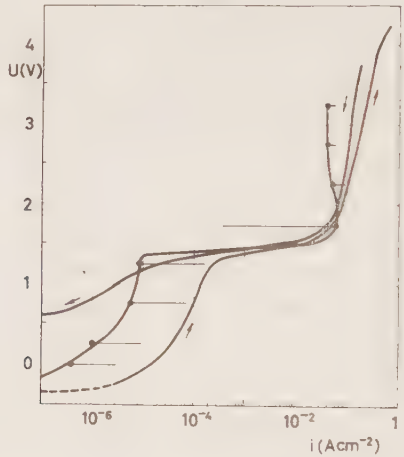


Abb. 14 : Stationäre (—•—) und instationäre (——) U(i)-Kurven im passiven und transpassiven Bereich des Zirkons in 1 n $HClO_4$. Die Pfeile geben die Richtung der kontinuierlichen Änderung der Spannung U, die horizontalen Linien das Ausmaß der Stromänderung nach sprunghafter Spannungserhöhung um 0,5 V an.

Wird an einer potentiostatisch belasteten Elektrode die Spannung gleichförmig geändert, so erhält man instationäre U(i)-Kurven. Diese weisen bei steigendem und bei fallendem Potential sowohl untereinander als auch gegenüber der stationären Kurve verschiedene Stromdichten auf.

Gemeinsam ist allen stationären und instationären Kurven, daß beim Aktivierungspotential der Strom sich um mehrere Zehnerpotenzen ändert. Im transpassiven Bereich sind die Ströme auch wenig von Richtung, Größe und Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängig.

Zur genauen Eingrenzung des Aktivierungspotentials ε_a wird nach Einstellen eines stationären Zustands bei 1 V die Spannung in Stufen von 10 mV erhöht. Im oberen Teil des Passivbereiches von + 1 V bis + 1,37 V bleibt die stationäre Stromdichte unverändert $7 \pm 0,4$ $\mu A\ cm^{-2}$. Nach sprunghafter Änderung von 1,37 V auf 1,38 V bleibt der Strom noch etwa 20 sec konstant und steigt dann sehr schnell an. Innerhalb von 4 min werden 100 mA cm^{-2} erreicht. Der Strom erhöht sich also bei konstantem Potential um mehr als 4 Zehnerpotenzen. Wird nun die Spannung ebenfalls in Schritten von 10 mV wieder erniedrigt, so steigt der Strom zunächst noch bis 150 mA cm^{-2} bei 1,36 V an, da bei 1,38 V noch nicht der stationäre Zustand erreicht war.

Im Bereich von 1,36 bis 1,31 V läßt sich die Strom-Spannungskurve durch

$$i = (U - 1,3\ V) \cdot 2,8\ A\ cm^{-2}\ V^{-1} \qquad (17)$$

beschreiben und man erhält innerhalb weniger Minuten stationäre Zustände. Da der stationäre Strom pro Spannung erniedrigt um 10 mV um jeweils $28 \pm 0,2$ mA cm^{-2} abnimmt, ergibt sich ein auf die geometrische Oberfläche bezogener Ohm'scher Widerstand von

$$R_\Omega = 0,36 \pm 0,03\ \ \Omega\ cm^2 . \qquad (18)$$

Dieser führt zu einem Spannungsanteil $R_\Omega \cdot i$ zwischen Elektrodenoberfläche und Potentialsonde (Haber Luggin-Kapillare). Da er keinen Einfluß auf das elektrochemische Geschehen hat, muß die vorgegebene Spannung U um diese Widerstandspolarisation korrigiert werden. Für das System Zr / 1n $HClO_4$ (pH = 0) ergibt sich so für

den Übergang in den transpassiven Bereich das Aktivierungspotential

$$\mathcal{E}_a = 1300 \pm 5 \text{ mV.} \qquad (19)$$

Es charakterisiert den reversiblen Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand und umgekehrt (Abb. 15, Kurve 3).

Wird an einer Elektrode in einem nichtstationären Zustand dieses Aktivierungspotential $\mathcal{E}_a$ überschritten, so steigt augenblicklich der Strom sehr rasch um Größenordnungen an. Das Metall wird aktiv. Erzeugt man durch Erhöhen der Spannung in kleinen Schritten eine stationäre Dicke unmittelbar unterhalb des kritischen Potentials und überschreitet man dann $\mathcal{E}_a$, so setzt die Aktivierung erst etwa 80 mV höher ein. Es ist offensichtlich bei einer kompakten, gleichmässig aufgewachsenen, dicken Passivschicht eine gewisse Hemmung zu überwinden.

Bei Belastung mit einem konstanten, anodischen Strom stellt sich unabhängig von der Stromdichte im Bereich $2\ \mu A\ cm^{-2} \leq i \leq 140\ mA\ cm^{-2}$ das gleich stationäre Potential $\mathcal{E} = 1,3$ V ein (Abb. 15, Kurve 1). Dieser Wert ist schon um die Widerstandspolarisation, welche hier $U_\Omega = 3\ \Omega\ cm^2 . i$ ausmacht, korrigiert. Dieser relativ hohe Wert ist darauf zurückzuführen, daß die Elektrode mehrfach über längere Zeiten aktiviert war und dadurch eine poröse Schicht mit höherem Ohm'schen Widerstand von $3\ \Omega\ cm^2$ entstand. Die stationären Übergangszustände stellen sich also in einem Potentialintervall ein, in welchem das oben erhaltene reversible Aktivierungspotential enthalten ist.

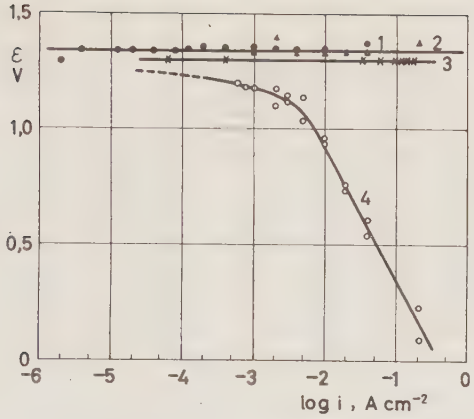


Abb. 15 : Reversibles Aktivierungspotential ε_a des Übergangs vom passiven in den transpassiven Zustand, gewonnen aus Potential-Zeitkurven bei konstantem Strom •(Kurve 1), Potential-Zeitkurven bei periodischen Strom-Rechteckimpulsen ▲(Kurve 2), Strom-Zeitkurven bei U = const x (Kurve 3) und aus stromlosen Potentialen in Abhängigkeit von der vorausgehenden Belastung mit verschiedenen Stromdichten o(Kurve 4).

Ein auffallendes Ergebnis der geschilderten Versuche in perchlorsaurer Lösung ist die Tatsache, daß das anodische Aktivierungspotential ε_a weitgehend unabhängig vom pH der Lösung ist. Von Bedeutung für die Klärung des stofflichen Vorgangs bei der anodischen Aktivierung ist ferner der Befund, daß das reversible Übergangspotential ε_a pro Abnahme der Perchlorationen-Konzentration der Lösung um eine Zehnerpotenz um 60 bis 80 mV zunimmt. Diese Ergebnisse, wie auch die Tatsache, daß die Aktivierung nur in perchlorsaurer Lösung erfolgt, beweisen die Mitwirkung der ClO_4^--Ionen. Eine Übersicht über die Abhängigkeit des Aktivierungspotentials von der ClO_4^--Ionen-

konzentration gibt Tabelle 5.

Tab. 5 : Aktivierungspotential ε_a in Abhängigkeit von der Perchlorat-Ionenkonzentrationen.

ClO_4^- Mol / l	pH	R_Ω Ωcm^2	ε_a mV
0,01	1,9	90 ± 10 $1,1 \pm 0,1$	1460 ± 5
1	0	$0,36 \pm 0,03$	1340 ± 60
1	1,85	$11,8 \pm 0,5$	1334 ± 10
3	1,9	$1,7 \pm 0,1$	1335 ± 15

Die Größen der Ohm'schen Widerstände, welche ebenfalls in Tab. 5 zu finden sind, hängen nicht nur von der Leitfähigkeit der Lösung ab, sie sind vielmehr auch ein Maß für die Bedeckung der Elektrode mit einem porösen Niederschlag, der im transpassiven Zustand der Elektrode gebildet wird. Wie die Widerstandswerte zeigen, kann der Potentialabfall innerhalb der porösen Deckschicht beträchtliche Werte annehmen. Er ist in den angegebenen Potentialen bereits subtrahiert.

12. Potential-Zeitverlauf der anodischen Aktivierung

Werden an einer passiven Elektrode einzelne anodische Stromrechteckimpulse vorgegeben, so steigt in perchlorsaurer Lösung das Potential zunächst um so steiler an, je größer der vorgegebene Strom ist. Es durchläuft ein Maximum und fällt dann auf den stationären Wert des Übergangspotentials zwischen passiven und transpassiven Zuständen ab. Dieses charakteristische Überschwingen soll anhand einiger Originaloszillogramme für verschiedene Stromdichten von 400 μA cm^{-2} bis 20 mA cm^{-2} veranschaulicht werden (Abb. 16 bis 18); der jeweils vorgegebene Strom-Rechteckimpuls ist unterhalb der Aktivierungskurve mit registriert worden.

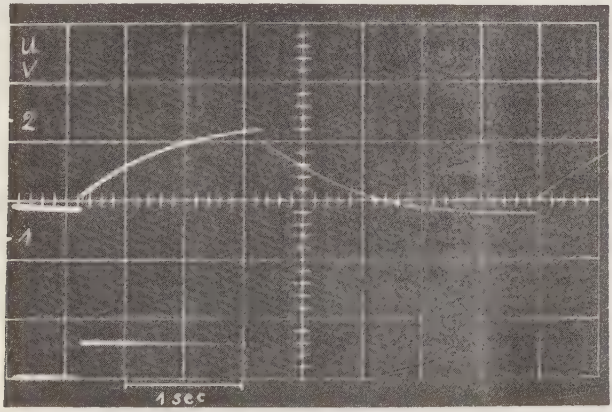


Abb. 16 : U(t)-Kurve der anodischen Aktivierung von Zr in 1 n $HClO_4$ mit Strom-Rechteckimpulsen von 0,4 mA cm^{-2}.

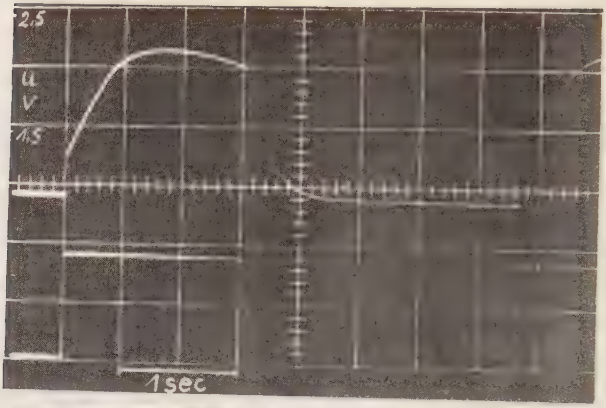


Abb. 17a

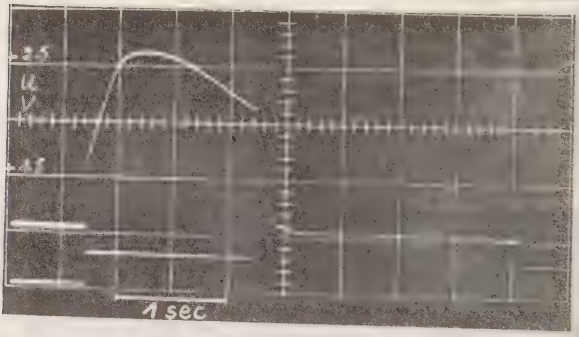


Abb. 17b

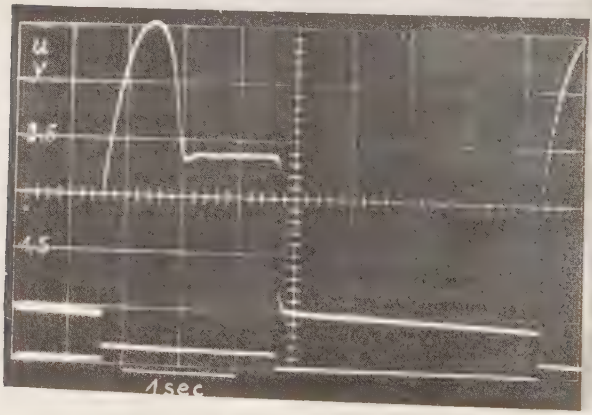


Abb. 17c

Abb. 17 : U(t)-Kurven der anodischen Aktivierung von Zr in 1 n $HClO_4$ mit Strom-Rechteckimpulsen von a) 1, 2 mA cm^{-2}, b) 2 mA cm^{-2}, c) 4 mA cm^{-2}.

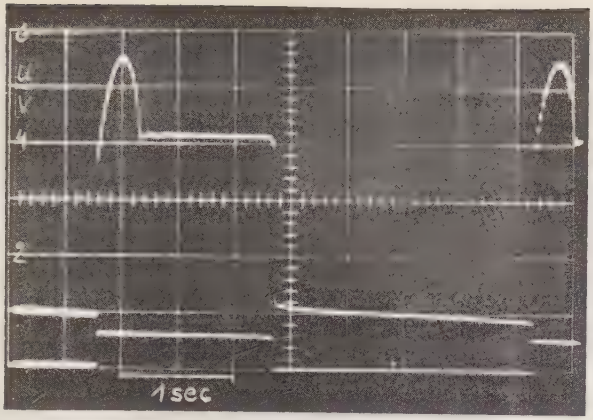


Abb. 18a

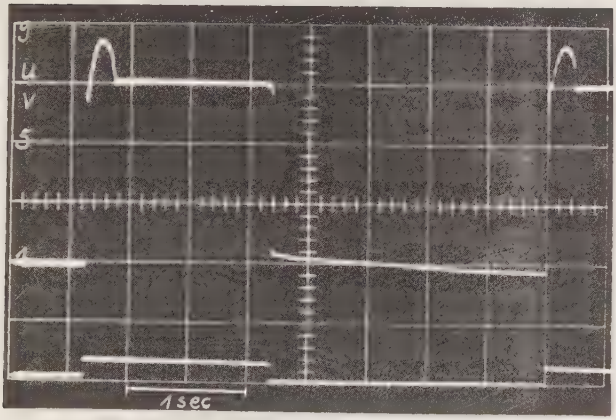


Abb. 18b

Abb. 18 : U(t)-Kurven der anodischen Aktivierung von Zr in 1 n $HClO_4$ mit Strom-Rechteckimpulsen von a) 10 mA cm^{-2}, b) 20 mA cm^{-2}.

Zu bemerken ist, daß die gezeigten Oszillogramme an einer Elektrode aufgenommen wurden, welche zuvor längere Zeit weit oberhalb des Aktivierungspotentials belastet wurde und dementsprechend eine dicke,

poröse Schicht mit einem außerordentlich hohen Ohm'schen Widerstand von ca. 250 $\Omega\,cm^2$ aufweist (vgl. Tab. 5).
Zum Vergleich sollen noch einige analoge Aktivierungskurven an einer frischen Zirkonelektrode gebracht werden (Abb. 19).

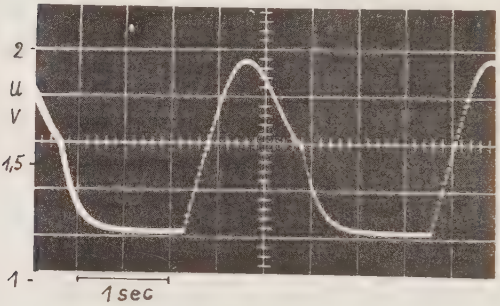


Abb. 19a

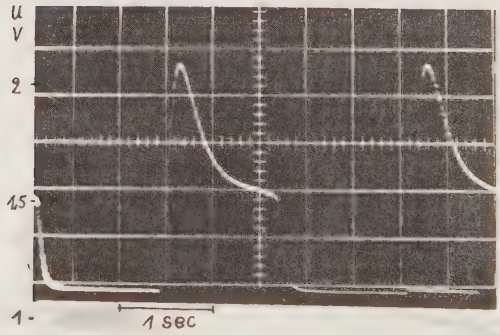


Abb. 19b

Abb. 19 : U(t)-Kurven der anodischen Aktivierung von Zr in 1n $HClO_4$ mit Strom-Rechteckimpulsen von a) 0,6 mA cm^{-2}, b) 2 mA cm^{-2}.

Die Potential-Zeitkurven zeigen, daß die Dauer der Aktivierung um so größer ist, je geringer die aufgeprägte Stromdichte ist. Bei kleinen Strömen reicht die gewählte Impulsdauer von 1,6 sec gar nicht aus, um den Potentialverlauf bis zum stationären Endwert von 1,3 V zu verfolgen (Abb. 16 u. 17). Sie sind aber insofern von besonderem Interesse, als sich der Zeitverlauf des stromlosen Potentials, d.h. des Ruhepotentials, aus verschiedenen Stadien der Aktivierung heraus verfolgen läßt. Dies liefert einen weiteren Beitrag zum Aufschluß des Mechanismus dieser anodischen Vorgänge.

Voraussetzung für eine anodische Aktivierung von Zirkon in perchlorsaurer Lösung ist die Belastung mit einem Strom, welcher den maximalen Passivstrom von ca. 20 $\mu A\ cm^{-2}$ übersteigt. Beachtenswert ist, daß bereits etwa 2 sec nach dem Abschalten des Stromes die Zirkonelektrode wieder passiv ist, also zur erneuten Aktivierung wieder eine Ladung erforderlich ist (Abb. 20).

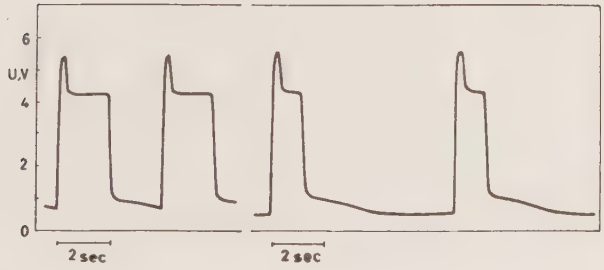


Abbildung 20 (Text siehe nächste Seite)

Abb. 20 : Intermittierte anodische Belastung mit $i = 10\ mA\ cm^{-2}$, wobei periodische Übergänge zwischen dem passiven und dem transpassiven Zustand auftreten.
a) 2 sec Impulsdauer, 2 sec stromlos. b) 1,1 sec Impulsdauer, 6,2 sec stromlos.

Wie man sieht, haben geringe Änderungen des Verhältnisses von Impulsdauer und Ruhepause keinen merklichen Einfluß auf den Potential-Zeitverlauf der anodischen Einschaltvorgänge.

Bei Stromdichten über $40\ mA\ cm^{-2}$ tritt an einer neuen oder zuvor stark kathodisch polarisierten Elektrode nur bei erstmaliger anodischer Belastung ein starkes Überschwingen des Potentials auf, das bei den folgenden Impulsen geringer wird und allmählich verschwindet (Abb. 21).

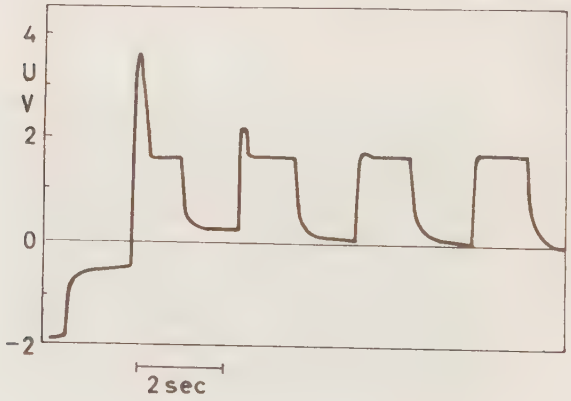


Abb. 21 : Intermittierte anodische Belastung mit hohen Stromdichten ($i = 320\ mA\ cm^{-2}$).

Trägt man die bei der Aktivierung durchlaufenen, um die Widerstandspolarisation korrigierten Potentialmaxima ε_m gegen die jeweils aufgeprägten Stromdichten auf, so erhält man unabhängig vom pH und unabhängig von der vorgegebenen Konzentration der Perchlorationen ähnliche Kurvenverläufe (Abb. 22 .... 25).

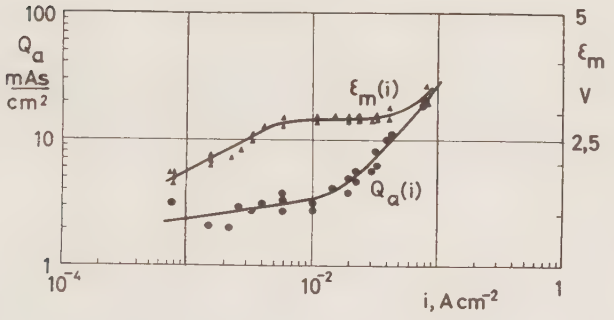


Abb. 22 : Potentialmaxima ε_m und Aktivierungsladungen Q_a als Funktion der konstant vorgegebenen Stromdichte i an einer frischen Elektrode in 3n $HClO_4$ (pH = 1, 9).

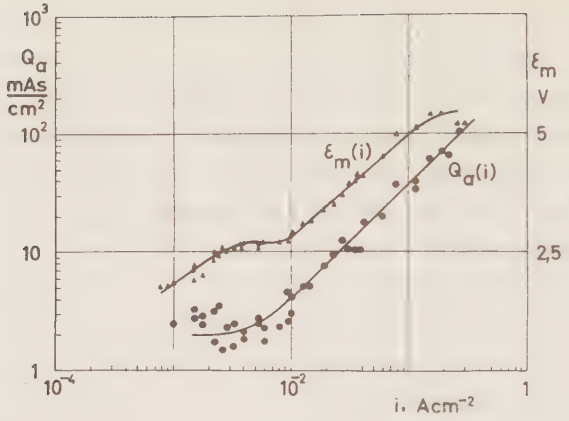


Abb. 23 : Potentialmaxima ε_m und Aktivierungsladungen Q_a als Funktion der konstant vorgegebenen Stromdichte i an Zr nach 1-stündiger Vorbelastung bei + 1 V in 3n $HClO_4$ (pH = 1, 9).

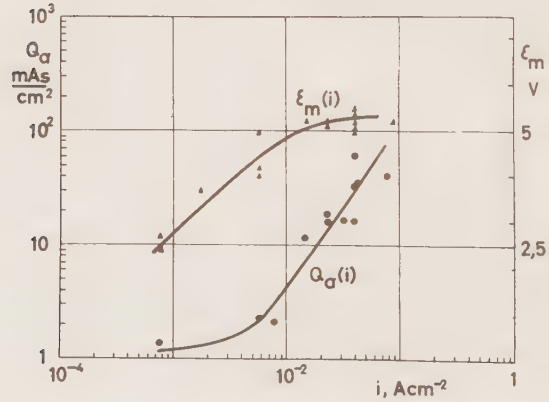


Abb. 24 : Potentialmaxima ε_m und Aktivierungsladungen Q_a als Funktion der konstant vorgegebenen Stromdichte i an Zr nach ca. 10-stündiger Vorbelastung bei + 1, 24 V in 3n $HClO_4$ (pH = 1, 9).

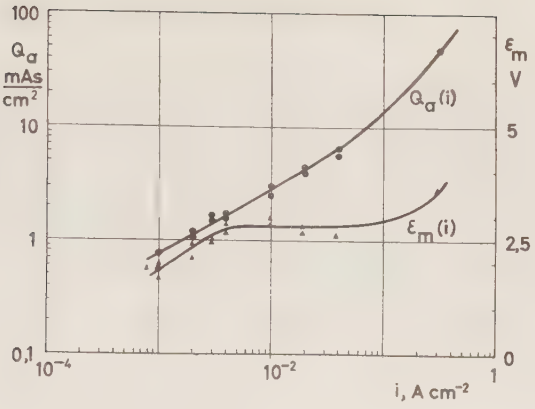


Abb. 25 : Potentialmaxima ε_m und Aktivierungsladungen Q_a als Funktion der konstant vorgegebenen Stromdichte i an Zr in 1n $HClO_4$ (pH = 0).

Die im Maximum erreichten Potentiale wachsen unabhängig von pH und ClO_4^--Konzentration der Lösung mit Erhöhung der vorgegebenen Ströme zunächst bis zu einem Plateau bei etwa 2,7 V (Abb. 22, 23 und 25) an. Der Bereich mit stromunabhängigem Potentialmaximum beginnt bei umso niedrigeren Stromdichten und ist umso weniger ausgeprägt, je länger und bei je höherem Potential die passive Elektrode anodisch belastet wurde, wobei die Dicke der Passivschicht wächst (vgl. Abschn. 8). Bei den höchsten erreichbaren Dicken der Passivschicht, bei denen ε_m bereits bei kleinen Stromdichten höher liegt als an einer frischen Elektrode, wird kein Potentialplateau gefunden (Abb. 24). Spätestens oberhalb von 40 mA cm^{-2} setzt ein weiterer Anstieg des Potentialmaximums mit Erhöhung des vorgegebenen Stroms bis zu etwa 6 V ein (Abb. 23 und 24).

Da bei galvanostatischen Bedingungen unabhängig von der Stromdichte der stationäre Potentialwert ε_a = 1,3 V beträgt, stellt $\varepsilon_m - \varepsilon_a$ ein Maß für das Überschwingen des Potentials während der Aktivierung dar. Zu beachten ist, daß bei der anodischen Aktivierung bei dickeren Passivschichten Potentialschwingungen bis zu 5 V über den stationären Wert hinaus auftreten können.

13. Ladungsbedarf der anodischen Aktivierung

Um passives Zirkon in den transpassiven Zustand überzuführen, ist eine gewisse Ladungsmenge erforderlich, die im folgenden mit Aktivierungsladung Q_a bezeichnet wird. Sie läßt sich aus dem Zeitbedarf t_a für das Überschwingen des Potentials nach $Q_a = i \cdot t_a$ bestimmen. Diese Ladungen sind in Abhängigkeit von Stromdichte, pH und Dicke der vorhandenen Passiv- und Transpassivschicht untersucht worden. Ein Teil der bei verschiedenen Stromdichten ermittelten Werte ist zusammen mit den Maximalwerten des Potentials in den Abb. 22 bis 25 dargestellt.

Einflüsse üben vor allem die aufgeprägte Stromdichte und unterschiedliche Dicken der vorhandenen Deckschichten aus, wogegen keine merkliche Abhängigkeit vom pH der Lösung zu finden ist. Die unterschiedlichen Dicken der einzelnen Deckschichten werden durch vorausgehende Belastung bei verschieden hohen Potentialen erreicht, während sehr dünne Schichten an frischen oder zuvor stark kathodisch vorbelasteten Elektroden erhalten werden. Unterhalb 10 mA cm^{-2} steigt die Aktivierungsladung unabhängig vom pH und nur wenig abhängig von der Dicke der Passivschicht stetig mit der Stromdichte an; man findet Werte von 1 bis 4 mA sec cm^{-2}. Oberhalb 10 mA cm^{-2} nimmt die erforderliche Ladung sehr viel schneller zu; es läßt sich in doppelt logarithmischer Darstellung ein weitgehend linearer Zusammenhang finden, wobei die Neigung um so größer wird, je mehr Passivoxid vorhanden ist. An maximalen Passivschichtdicken - bei 1,25 V in 3n ClO_4^--Lösung (pH = 0) erzeugt - übersteigen die erforderlichen Aktivierungsladungen teilweise 100 mAs cm^{-2}.

Dieser hohe Ladungsumsatz während der anodischen Aktivierung und die Abhängigkeit von der Dicke sprechen für eine vollständige Umsetzung des Passivoxids, während die Aktivierungsladungen von ca. 1 mAs cm^{-2} bei geringen Stromdichten eher auf Oberflächeneffekte hindeuten. An häufig aktiviertem Zirkon, das noch teilweise mit einem wenig fest haftenden, porösen Niederschlag des Transpassivzustandes bedeckt ist, findet man stets etwas niedrigere Aktivierungsladungen, die aber ebenfalls mit wachsendem Strom zunehmen.

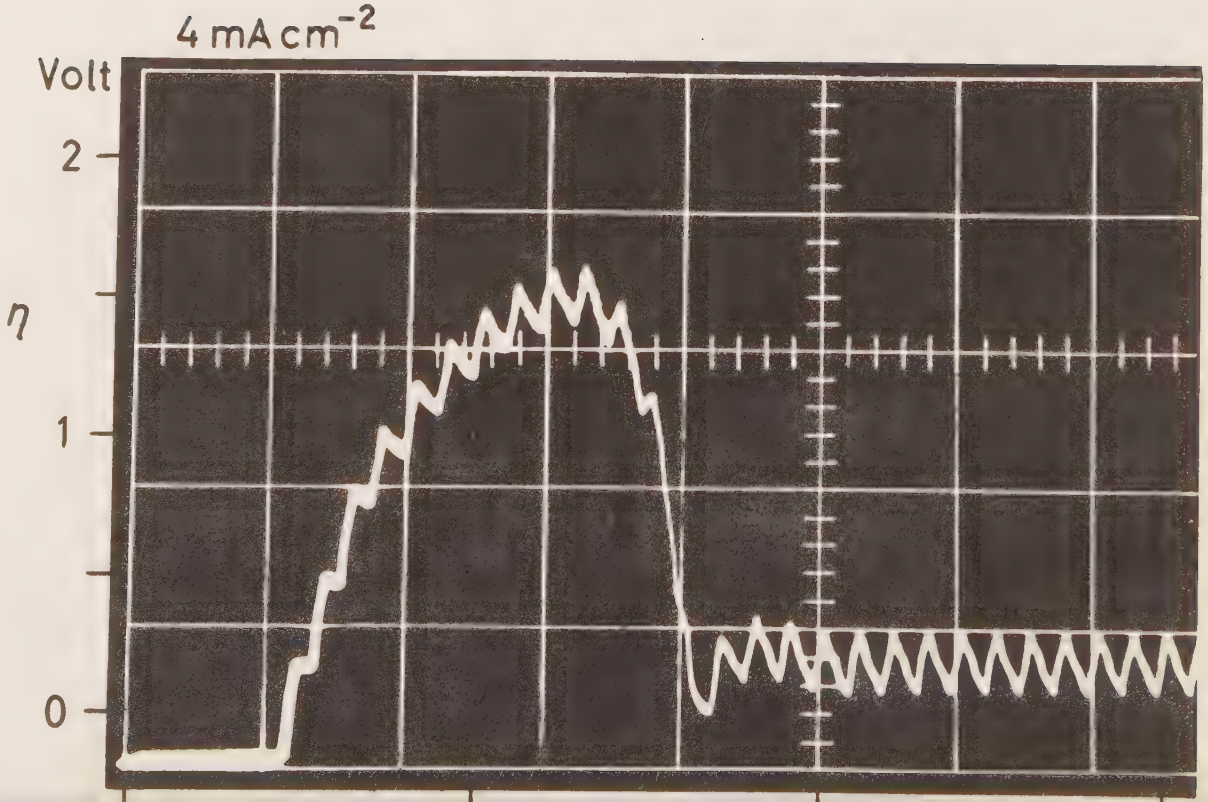
14. Polarisationswiderstand und Polarisationskapazität während der anodischen Aktivierung

Um den Vorgang der anodischen Aktivierung analysieren zu können, werden periodische anodische Strom-Rechteckimpulse mit einer Frequenz von 2,4 Hz bei 0,4 mA cm^{-2} bis 20 Hz bei 4 mA cm^{-2} vorgegeben, so daß während eines Aktivierungsvorganges Belastungs- und Strompausen häufig wechseln. Es zeigt sich, daß man durch diese intermittierten Ladekurven ebenfalls passives Zirkon aktivieren kann. Einige Oszillogramme des Potential-Zeitverlaufs bei solchen intermittierten Übergängen vom passiven zum transpassiven Zustand des Zr in 1n $HClO_4$ bei 0,8 mA cm^{-2} und 4 mA cm^{-2} sind in den Abb. 26 bis 28 dargestellt. Diese Kurven werden zur Auswertung herangezogen.

Wie in Abschnitt 9 erläutert wurde, lassen sich nach

$$d\eta / dt = i/C - \eta/R(i)\,C \qquad (13)$$

aus den Anfangsneigungen beim Ein- und Abschalten eines konstanten Stromes die Polarisationskapazität C und die Polarisationswiderstände R bestimmen.


4 mA cm^{-2}
Volt
2
η
1
0

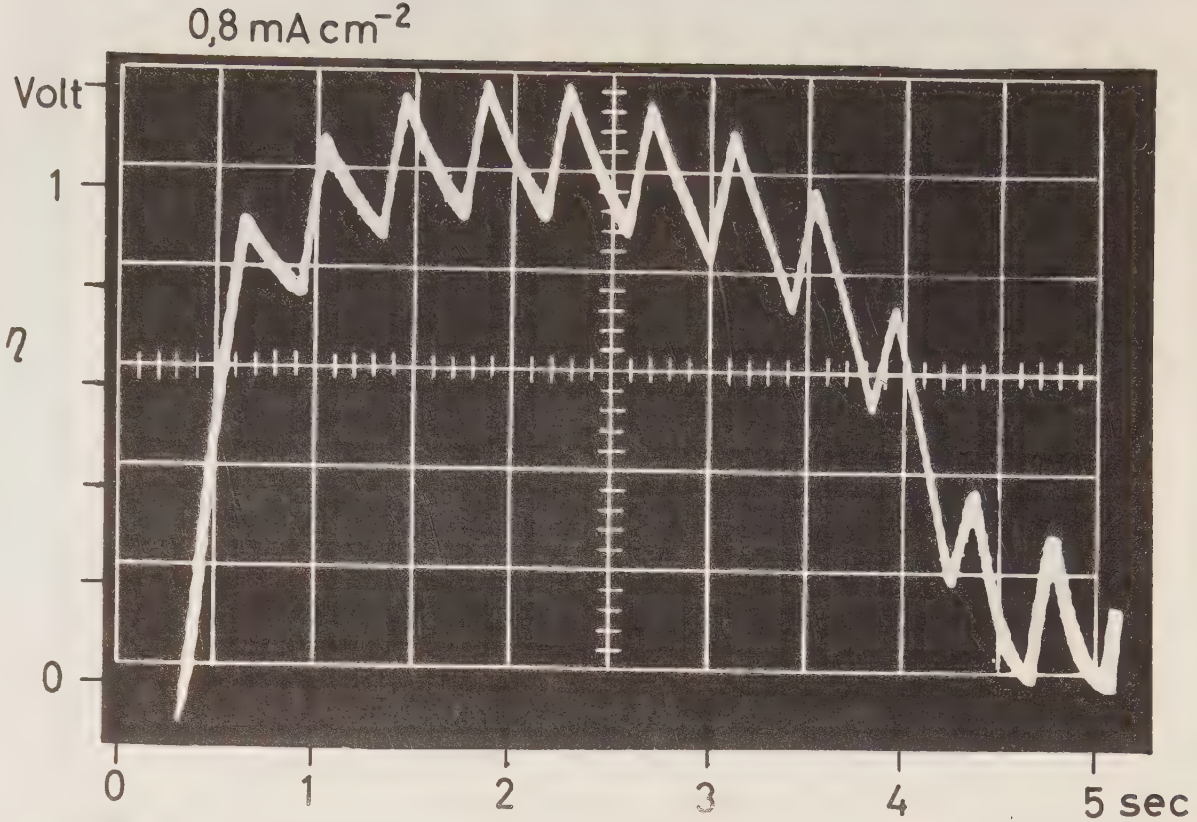


Abb. 2

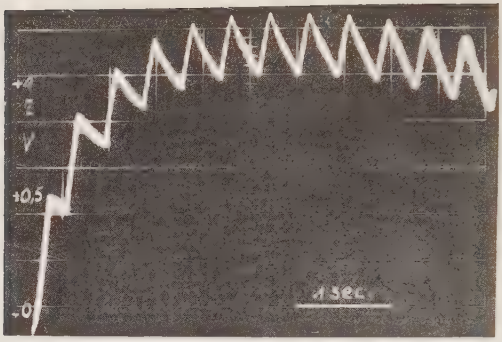


Abb. 28a

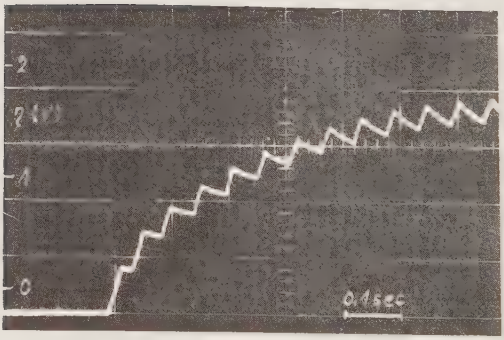


Abb. 28b

$\varphi = 0 \triangleq U \approx 1{,}3\ V$

Abb. 28 : U(t)-Kurven eines intermittierten Aktivierungsvorganges von Zr in 1n $HClO_4$ bei Stromimpulsen von i = 0,8 mA cm^{-2} (Abb. 28a), i = 4 mA cm^{-2} (Abb. 28b).

Beim Abschalten während des Anstiegs zum Potentialmaximum erfolgt der zeitliche Potentialabfall in den Strompausen um so schneller, ein je höherer Endwert des Potentials erreicht wurde (vergl. Tab. 6 und Abb. 26 bis 28). Als Ruhepotential wird deshalb in der obigen Gleichung beim ersten Einschaltvorgang der vorher eingestellte, stationäre Wert des Passivzustandes verwendet. Bei allen weiteren Impulsen wird dasjenige Ruhepotential zugrundegelegt, das sich in den Strompausen mit Zeitkonstanten zwischen 0,4 sec und 2,5 sec einstellen würde (siehe Tab. 6); anschließende langsamere Änderungen werden also nicht berücksichtigt.

Tab. 6 : Polarisationswiderstände R und Polarisationskapazität C im Bereich des Potentialanstieges während der anodischen Aktivierung bei verschiedenen Strömen; R, C und i sind auf die geometrische Elektrodenoberfläche bezogen. Zeitkonstante $\tilde{\tau}$ des ersten, schnellen Abfalls des Ruhepotentials nach anodischen Stromimpulsen.

i (mA cm^{-2})	0,4	0,8	4	4
R (kΩcm^2)	13 $\pm$ 0,5	6 $\pm$ 1	1,3 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,2
C (μF cm^{-2})	189 $\pm$ 20	225 $\pm$ 10	190 $\pm$ 10	200 $\pm$ 30
$\tilde{\tau}$ (sec)	2,5 $\pm$ 0,3	1,35 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,08	0,4 $\pm$ 0,1

In gleichen Stadien der Aktivierung sind die Widerstände nahezu umgekehrt proportional zur Stromdichte. Im Bereich des Potentialanstiegs bleiben sie nahezu konstant, fallen nach dem Potentialmaximum stetig ab und nehmen nach Abschluß der Aktivierung beim stationären Potentialwert von etwa 1,3 V wieder konstante Werte an, die etwa

1/10 der Anfangswerte betragen (Abb. 29 bis 31).

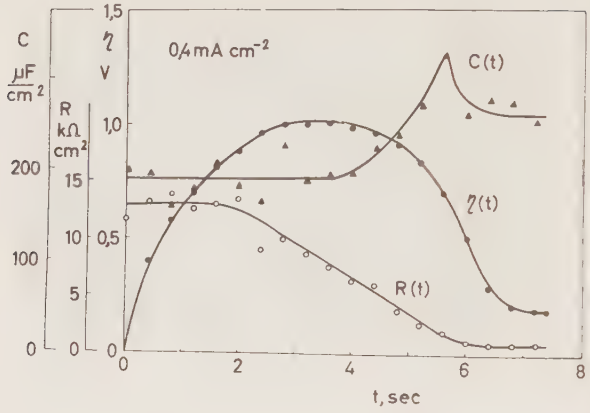


Abb. 29a

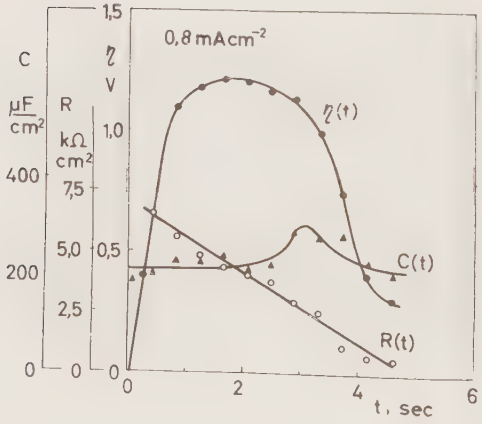


Abb 29b

Abb. 29 : Polarisationswiderstände R und Polarisationskapazitäten C während der anodischen Aktivierung η (t) mit Strom-Rechteckimpulsen von i = 0,4 mA cm^{-2} (Abb. 29a), i = 0,8 mA cm^{-2} (Abb. 29b).

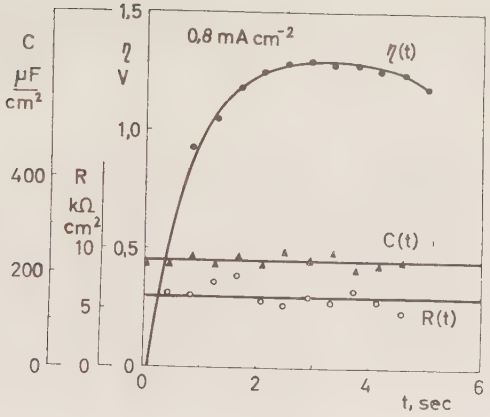


Abb. 30a

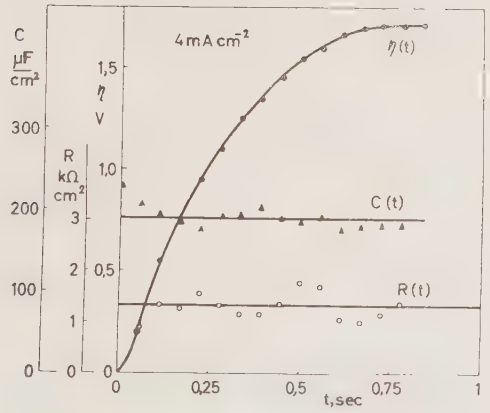


Abb. 30b

Abb. 30 : Polarisationswiderstände R und Polarisationskapazitäten C während der anodischen Aktivierung η (t) mit Strom-Rechteckimpulsen von i = 0,8 mA cm^{-2} (Abb. 30a), i = 4 mA cm^{-2} (Abb. 30b).

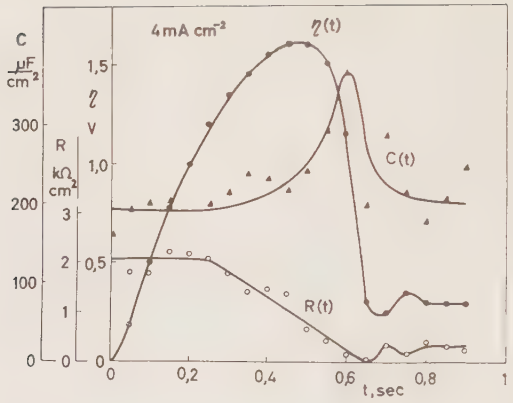


Abb. 31 : Polarisationswiderstände R und Polarisationskapazitäten C während der anodischen Aktivierung η (t) mit Strom-Rechteckimpulsen von i = 4 mA cm^{-2}.

Die gefundenen Polarisationskapazitäten sind wie die Widerstände während des Potentialanstiegs konstant. Bemerkenswert ist jedoch, daß sie auch unabhängig von der aufgeprägten Stromdichte sind. Die Werte liegen bei C = 200 $\pm$ 25 μF cm^{-2}. Während des Potentialabfalls zum stationären Endwert durchlaufen sie ein Maximum und nach Beendigung der Aktivierung erreichen sie etwa wieder die Anfangswerte, jedoch mit einer weit größeren Streubreite von 60 μF cm^{-2}. Die Größenordnung der erhaltenen Kapazitäten von 200 μF cm^{-2} beweist, daß es sich nicht um reine Doppelschichtkapazitäten handeln kann (44, 45, 46), da deren Werte um eine Zehnerpotenz kleiner sind (47, 48, 49). Bei Einschaltvorgängen im Bereich der Passivität findet man dagegen reine Doppelschichtkapazitäten mit C - 20 μF cm^{-2} (vergl. Abschn. 9). Nach Kabanow und Leikis (50) weisen solche verhältnismäßig großen Kapazitäten auf eine elektrochemisch aktive Schicht eines Zwischenproduktes hin.

15. Zeitverlauf der Ruhepotentiale nach unterbrochener und nach vollständiger anodischer Aktivierung

Um weiteres Material für Aussagen über den Mechanismus des Übergangs in den transpassiven Zustand zu erhalten, wird das Ruhepotential aus den verschiedenen Stadien des Aktivierungsvorgangs heraus verfolgt. Eine besonders zweckmäßige Methode besteht darin, eine Zirkonelektrode jeweils ausgehend von einem stationären, passiven Zustand mit einem einzigen anodischen Strom-Rechteckimpuls zu belasten und dabei die Impulsdauer so zu variieren, daß die anodische Aktivierung jeweils in einem anderen Stadium unterbrochen wird.

Von besonderem Interesse ist dabei der Befund, daß in den anschliessenden Ruhepausen das stromlose Potential mit einer Zeitkonstanten abfällt, die vom Stadium der anodischen Aktivierung und von der gewählten, äußeren Stromdichte abhängen (Abb. 32 und 33).

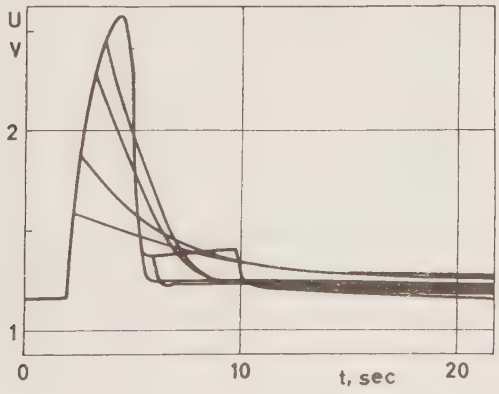


Abb. 32 (Beschreibung siehe nächste Seite)

Abb. 32 : Ruhepotentialverlauf in Abhängigkeit vom Stadium der anodischen Aktivierung nach einer Belastung mit $i = 0,4\ mA\ cm^{-2}$.

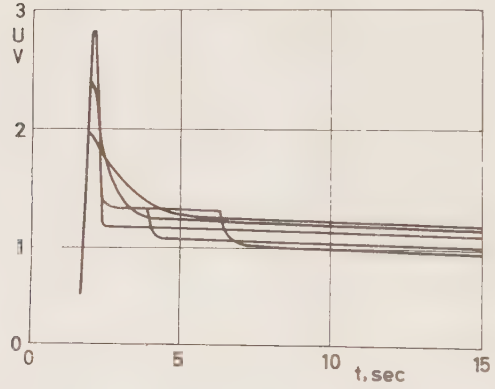


Abb. 33a

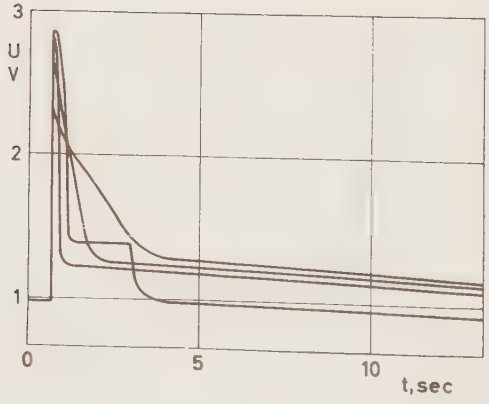


Abb. 33b

Abb. 33 : Ruhepotentialverlauf in Abhängigkeit vom Stadium der anodischen Aktivierung nach einer Belastung mit a) $i = 2\ mA\ cm^{-2}$ b) $i = 4\ mA\ cm^{-2}$.

Die Ergebniss zeigen, daß die Zeitkonstante um so geringer ist, je höher die vorausgehende Stromdichte und je weiter fortgeschritten der Aktivierungsvorgang ist (Tab. 7). Zu Beginn des Potentialanstiegs findet man bei 0,4 mA cm^{-2} beispielsweise $\tilde{\tau}$ = 5 sec, bei 4 mA cm^{-2} dagegen nur $\tilde{\tau}$ = 1 sec. Mit fortschreitender Aktivierung klingt das Ruhepotential immer rascher unter das reversible Potential ε_a ab. Im Maximum des Überschwingens ist $\tilde{\tau}$ nur noch etwa halb so groß und während des Potentialabfalls am kürzesten, nämlich 0,12 $\pm$ 0,01 sec.

Tab. 7 : Abklingkonstanten $\tilde{\tau}$ des Ruhepotentials in Abhängigkeit vom erreichten Stadium der anodischen Aktivierung.

Stadien der Aktivierung	i = 0,4 mA cm^{-2}	i = 2 mA cm^{-2}	i = 4 mA cm^{-2}
	$\tilde{\tau}$ (sec)	$\tilde{\tau}$ (sec)	$\tilde{\tau}$ (sec)
Potential-anstieg	5,2 3,9 3,3 2,5	1,71 0,77	1,08 0,89
Potential-maximum	2,0		
Potential-abfall	0,7	0,11	0,12
stationäres Potential ε_a = 1,3 V	0,17 0,16	0,17 0,17	0,16

Nach völliger Beendigung des anodischen Aktivierungsvorganges, erkennbar am stationären, stromunabhängigen Potential von 1,3 V, erfolgt das Abklingen des Ruhepotentials weitgehend stromunabhängig und relativ schnell mit $\tilde{\tau}$ = 0,16 $\pm$ 0,1 sec, wobei sich die Elektrode spontan passiviert.

Wird die Ruhespannung über mehrere Sekunden bis zu 1 min verfolgt, so zeigt sich, daß nach dem beschriebenen, raschen Abfall das Ruhepotential langsamer abklingt mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{}{}$ 10 mV/sec unabhängig von der vorausgehenden Stromdichte und unabhängig vom vorher erreichten Grad der Aktivierung. Extrapoliert man diesen langsamen Abfall des Ruhepotentials zurück bis zum Zeitpunkt des Abschaltens, so ergeben sich um so tiefere Ruhepotentiale, je weiter die Aktivierung fortgeschritten war (Abb. 24). Auffalend ist dabei die Tatsache, daß nach Abschluß des anodischen Aktivierungsvorganges, wenn der stationäre Potentialwert ε_a = 1,3 V bereits erreicht war, das extrapolierte Ruhepotential $\varepsilon_R(o)$ am tiefsten liegt; besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei hohen Stromdichten (Abb. 33b). Zur genaueren Untersuchung der Abhängigkeit der extrapolierten Ruhepotentiale $\varepsilon_R(0)$ von der Vorgeschichte werden in 1n $HClO_4$ (pH = 0) periodische Strom-Rechteckimpulse vorgegeben. Belastungs- und Ruheintervalle werden so gewählt, daß bei jedem Impuls die anodische Aktivierung vollständig zu Ende geführt wird, und das sich anschließende Ruhepotential über mehrere Sekunden verfolgt werden kann. Um die Ruhepotentiale untereinander besser vergleichen zu können, werden sie wieder auf die Abschaltzeit t = 0 des Stromes extrapoliert. Dabei zeigt sich, daß dieses stromlose Potential um so tiefer liegt, je höher die Stromdichte ist. Der untersuchte Bereich von 0,4 mA cm^{-2} bis 200 mA cm^{-2} (Abb. 15) ist dabei in zwei Gebiete zu unterteilen: von 0,4 mA cm^{-2} bis ca. 4 mA cm^{-2} nimmt das Ruhepotential mit zunehmender Stromdichte nur von etwa 1,2 auf 1,14 V ab; oberhalb von 4 mA cm^{-2} findet man bei logarithmischer Auftragung des Stromes eine weitgehend lineare Abhängigkeit. Das Ruhepotential fällt hier mit steigendem Strom steil ab und nimmt beim Überschreiten von ca. 160 mA cm^{-2} sogar negative Werte an (Abb. 15, Kurve 4).

Verfolgt man das Ruhepotential über lange Zeiten, so zeigt sich, daß sich stets ein stationäres Ruhepotential von + 90 mV einstellt. Dies erfolgt vergleichsweise sehr langsam, oft erfordert es Tage. Im Anschluß an den anfänglich schnellen Abfall sinkt das Ruhepotential nach Belastungen mit niedrigen Strömen langsam innerhalb von 200 bis 300 min auf ein Minimum von - 160 mV (Abb. 34). Nach Belastung mit Strömen oberhalb 10 mA cm^{-2}, steigt das Ruhepotential nach dem kurzzeitigen Abfall wieder etwas an, durchläuft nach 30 bis 35 sec ein schwach ausgeprägtes Maximum und klingt dann innerhalb weiterer 5 min auf ein Minimum bei - 190 mV ab. Dieses Minimum wird um so rascher erreicht und ist um so stärker ausgeprägt, je höher die Stromdichte beider vorausgehenden anodischen Belastung war. Bei 40 mA cm^{-2} beispielsweise beginnt erst nach einer weiteren Stunde das Ruhepotential wieder allmählich anzusteigen und nähert sich nach Tagen dem stationären Endwert.

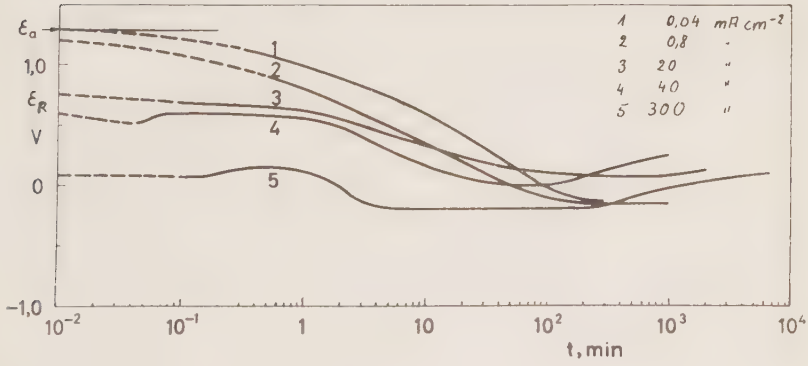


Abb. 34 : Einstellung stationärer Ruhepotentiale nach vorausgehender Belastung mit verschiedenen Stromdichten von i = 40 $\frac{\mu A}{cm^2}$ (1) cm^{-2} bis 300 mA cm^{-2} (5).

Bei diesen in weiten Grenzen veränderlichen Ruhepotentialen kann es sich nur um Mischpotentiale handeln, die durch gleichzeitig ablaufende kathodische und anodische Vorgänge zustande kommen. Anodisch kann außer einem geringfügigen Korrosionsstrom nach der spontanen Passivierung nur noch ein Weiterwachsen der Passivschicht stattfinden. Die relativ hohen Ruhepotentiale, die man unmittelbar nach einem anodischen Aktivierungsvorgang findet, geben einen Hinweis auf ein bei der Aktivierung entstehendes Oxydationsprodukt. Dieses kann gesamtstromlos als kathodischer Teilvorgang wieder reduziert werden. Das Ruhepotential sinkt dabei bis zum völligen Verbrauch des Oxydationsproduktes, charakterisiert durch das Minimum des Ruhepotentials, weiter ab.

Weitere Untersuchungen sind angestellt worden über die Abhängigkeit der Ruhespannung vom pH der Lösung und der Perchlorationen-Konzentration (Abb. 35).

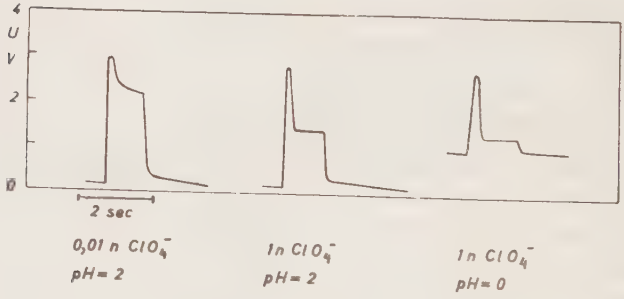


Abb. 35 : U(t)-Kurven des anodischen Aktivierungsvorganges in Abhängigkeit von der Perchlorationen-Konzentration und dem pH der Lösung.

Je höher das pH der Lösung ist, um so tiefer findet man die Ruhepotentiale. Die bei intermittierter Belastung sich während der Ruheintervalle einstellenden, auf die Abschaltzeit extrapolierten Potentiale liegen bei pH = 2 um ca. 0,7 bis 0,8 V tiefer als diejenigen bei pH = 0 (Abb. 35).

16. Mitwirkung von Perchlorat bei der anodischen Aktivierung

Die beschriebene anodische Aktivierung von Zirkon wird nur in perchlorsaurer Lösung gefunden. Der Übergang in den transpassiven Zustand setzt also Perchlorationen voraus. Diese sind jedoch nicht nur im Sinne eines Katalysators beteiligt, denn mit einer Abnahme der Perchlorationen-Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht sich das reversible Aktivierungspotential um 60 bis 80 mV. Da das reversible Potential ε_r einer anodisch formulierten Elektrodenreaktion

$$\sum r_i R_i \longrightarrow \sum p_i P_i + z\, e^- \qquad (20)$$

von den Aktivitäten der gelösten Reaktanden R_i und Reaktionsprodukte P_i bei 25°C gemäß der Nernstschen Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + (59\ \text{mV}/z)\ \left(\sum \lg \left[P_i\right]^{p_i} - \sum \lg \left[R_i\right]^{r_i}\right) \qquad (21)$$

abhängt, ist damit bewiesen, daß zur anodischen Aktivierung Perchlorationen verbraucht werden.

Andere gelöste Stoffe, insbesondere die Dissoziationsprodukte des Wassers werden dagegen bei dem Aktivierungsvorgang nicht umgesetzt, sonst müßte man einen ausgeprägten Einfluß des pH-Wertes oder anderer Konzentrationen auf das reversible Potential finden.

Man kann also die die anodische Aktivierung auslösende Elektrodenreaktion folgendermaßen schreiben:

$$X + ClO_4^-(aq) \longrightarrow XClO_4 + e^- \qquad (22)$$

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Annahme einer direkten Bildung

des Oxydationsproduktes $XClO_4$ aus einem Reaktanden X an der Elektrodenoberfläche, also im Passivoxid, und aus den ClO_4^--Ionen der Lösung bildet die Tatsache, daß man aus galvanostatischen Einschaltkurven sehr hohe Polarisationskapazitäten ermittelt. Die Größenordnung dieser Werte liegt bei 200 $\mu F\,cm^{-2}$ und läßt sich somit nicht als reine Doppelschichtkapazität deuten (vgl. Abschn. 14). Auch das langsame Abklingen des Ruhepotentials zu Beginn der anodischen Aktivierung (Abb. 32 u. 33) mit einer Zeitkonstanten von teilweise mehreren Sekunden spricht gegen einen solchen Mechanismus. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man annimmt, daß als Vorstufe zunächst eine physikalische Adsorption der Perchlorationen erfolgt.

Hierdurch baut sich eine Adsorptionsdoppelschicht auf, die einen Potentialsprung φ_{ad} zwischen der Passivschicht und den Ad-Ionen hervorruft, der proportional zum Bedeckungsgrad Θ angesehen werden kann. Bezeichnet man mit Γ_s die Zahl der pro Flächeneinheit vorhandenen Adsorptionsplätze, so beträgt die zur Adsorption erforderliche Elektrizitätsmenge:

$$Q_{ad} = \int i\,dt = e \cdot \Gamma_s \cdot \Theta_{ad} \qquad (23)$$

Für die Adsorptionsdoppelschicht läßt sich auch eine Adsorptionskapazität angeben:

$$C_{ad} = \frac{dQ_{ad}}{d\varphi_{ad}} = \frac{f'}{f} \cdot \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} \qquad (24)$$

wobei f' die wahre, f die geometrische Elektrodenoberfläche, f'/f also den Rauhigkeitsfaktor, ε_0 die Influenzkonstante, δ die Dicke und ε die Dielektrizitätskonstante innerhalb der Adsorptions-

doppelschicht bedeuten. Setzt man die experimentell ermittelte Adsorptionskapazität C_{ad} = 200 µF cm^{-2}, einen Rauhigkeitsfaktor 3 und eine innerhalb der starren Doppelschicht wirksame Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \approx 10$ (51, 52, 53) ein, so läßt sich mit Hilfe dieser Gleichung die Dicke der Adsorptionsdoppelschicht zu $\delta = 1,3$ Å abschätzen.

Nach Überschreiten des Maximums der Aktivierungskurve U(t) durchläuft die Polarisationskapazität ein Maximum, wobei sogar Werte von ca. 300 µF cm^{-2} und darüber erreicht werden. Hier folgt offenbar der 2. Teilschritt der anodischen Aktivierung. Dieser Vorgang führt unter Potentialverminderung zu einer Abnahme des Bedeckungsgrades Θ_{ad} der Oberfläche mit adsorbierten ClO_4^--Ionen, und während die Adsorptionsdoppelschicht abgebaut wird, ist ein erneutes Ansteigen der Polarisationskapazität zu verzeichnen. Es ist naheliegend zu vermuten, daß hier eine Umwandlung der Ad-Ionen zur stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung $XClO_4$ stattfindet:

$$X + ClO_4^- (ad) \longrightarrow XClO_4 + e^- , \qquad (22)$$

ein Vorgang, der die eigentliche Aktivierung auslöst. Im Anschluß daran stellt sich das Potential ein, das den Übergang vom passiven zum transpassiven Zustand kennzeichnet.

Auf Grund der Beobachtungen, daß dieses Übergangspotential unabhängig vom erreichten Ausmaß der Aktivierung und damit vom Bedekkungsgrad der Oberfläche mit einem Reaktionsprodukt ist, muß man schließen, daß die freie Enthalpie des Reaktionsproduktes $XClO_4$ nicht wie bei einer Chemisorptionsschicht von der auf der Oberfläche gebildeten Menge (54) abhängt. Vielmehr scheint $XClO_4$ eine stöchiometrische Verbindung zu sein, die durch eine Oxydationsreaktion

der Oberfläche des Passivoxids mit den adsorbierten Perchlorationen in zusammenhängenden Bereichen der Oberfläche entsteht. Interessant ist der Befund, daß der Polarisationswiderstand R (Abb. 29 bis 31) während der Adsorptionsvorgänge unverändert bleibt. Erst mit dem Einsetzen der Oxydationsreaktion beginnt eine stetige Verminderung des Widerstandes für die anodische Metallauflösung.

17. Zum Mechanismus der anodischen Aktivierung

Die anodische Aktivierung von Zirkon in perchlorsaurer Lösung läßt sich durch folgende Vorgänge verstehen. Nach Vorgabe eines konstanten, den Passivstrom ($< 10\ \mu F\ cm^{-2}$) übersteigenden Stromes, erfolgt zunächst eine Adsorption von Perchlorationen der Lösung; das Potential steigt an. An der Phasengrenze Passivschicht/Lösung baut sich eine Adsorptiondoppelschicht mit der gefundenen hohen Polarisationskapazität von $C \approx 200\ \mu F\ cm^{-2}$ auf.

Mit steigendem Potential wird der Metallionendurchtrittsstrom erhöht und damit der Kapazitätsstrom verringert. Dementsprechend wird der Potentialanstieg langsamer. Die adsorbierten Perchlorationen reagieren nun anodisch mit dem Passivoxid; ein Vorgang, zu dem das gemessene reversible Potential gehört. Offenbar ist die Auflösungsgeschwindigkeit der oberflächlich oxydierten Passivschicht, infolge Erhöhung der Austauschströme für Ionendurchtrittsreaktionen, größer als im Passivbereich. Die Passivschicht wird abgebaut.

Im gleichen Maße, wie sich ihre Menge vermindert, nimmt auch der Polarisationswiderstand ab (Abb. 29 bis 31). Damit fällt auch das Potential bis zu seinem stationären Wert von 1,3 V ab, womit ein stationärer, teilweise aktivierter Zustand der Oberfläche erreicht ist.

18. Zustände partieller Aktivierung der Zirkonoberfläche

Unter partieller Aktivierung soll ein Elektrodenzustand verstanden werden, bei dem die Metalloberfläche teilweise eine oberflächlich oxydierte Passivschicht trägt, deren Anteil an der gesamten Oberfläche durch den Bedeckungsgrad Θ gekennzeichnet werden soll. Der Rest (1 - Θ) ist aktiv, d.h. in einem deckschichtfreien Zustand.

In den mit Perchlorationen belegten Passivbereichen fließt bei stationärer Dicke der Schicht ($\varepsilon > \varepsilon_s$) gegenüber einer reinen Passivschicht ein etwas erhöhter Korrosionsstrom i_K^* (Abb. 36). In den aktiven, völlig schichtfreien Bereichen der Oberfläche fließt ein Korrosionsstrom i_A, der den Passivstrom um mehr als vier Zehnerpotenzen übersteigt; er beträgt am System Zr/1n $HClO_4$ bei pH = 0 etwa 200 mA cm^{-2} und bei pH = 2 etwa 3 mA cm^{-2}.

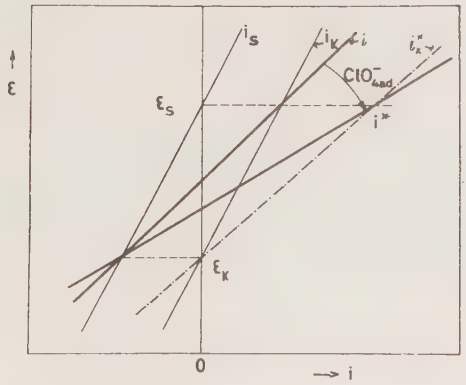


Abb. 36 Schematische Darstellung zur Erklärung des Einflusses von ClO_4^--Ionen auf den Strom-Potentialverlauf.

Teilströme i_s der Passivschicht-Bildung (> 0) und Auflösung (< 0), Zirkonionen-Teilstrom i_K an der passiven Elektrode und i_K^* an der oberflächlich oxydierten Passivschicht ; $i = i_s + i_K$, $i^* = i_s + i_K^*$.

Der gemessene Strom setzt sich also aus folgenden beiden Anteilen zusammen:

$$i = \Theta \cdot i_K^* + (1 - \Theta) \, i_A \quad . \tag{25}$$

Je nach seiner Höhe stellt sich somit ein bestimmter stationärer Zustand der Elektrodenoberfläche mit einem Bedeckungsgrad

$$\Theta = \frac{i - i_A}{i_K^* - i_A} \tag{26}$$

ein. Dabei muß man die Annahme machen, daß an den Grenzen zwischen schichtfreien und oberflächlich oxydierten Passivbereichen genau das reversible Potential $\mathcal{E}_a$ für den Übergang passiv-transpassiv vorliegt. Eine geringfügige Abweichung davon würde zur völligen Aktivierung oder Passivierung führen. Mit dieser Annahme läßt sich auch verstehen, daß in 1 n $HClO_4$ (pH = 0) unabhängig von der vorgegebenen, äußeren Stromdichte über fast 5 Zehnerpotenzen sich ein stationärer Potentialwert von $\mathcal{E}_a$ = 1,3 V einstellt, wenn man die Widerstandspolarisation korrigiert.

In weniger stark saurer Lösung, beispielsweise bei pH = 2 ist dieses Verhalten analog, jedoch schwächer ausgeprägt. Dies dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß hier die Einstellung stationärer Werte wesentlich längere Zeiten in Anspruch nimmt.

19. Vollständig aktivierte Zirkonoberfläche

Da es nur von der Höhe des äußeren Stromes abhängt, zu welchem Anteil die Elektrodenoberfläche mit oberflächlich oxydiertem Passivoxid bedeckt, und zu welchem sie deckschichtfrei ist, wird man durch hinreichendes Erhöhen des äußeren Stromes schließlich eine vollständig aktivierte Elektrodenoberfläche erzeugen können. Dann fließt nur noch der sehr hohe Metallauflösestrom i_A. An der völlig deckschichtfreien Zirkonoberfläche findet also Korrosion mit so hoher Stromdichte statt, daß die Lösungsgrenzschicht schließlich mit Zirkon-IV-oxid übersättigt wird und dieses als Niederschlag auf der Elektrodenoberfläche ausfällt. Dieser dunkelgraue, poröse, bei höherem pH gallertartige Niederschlag wird bei längerer Belastung im transpassiven Bereich sichtbar dicker. Er ist auf Grund seines Bildungsmechanismus jedoch wenig fest haftend, kann abgewischt werden und setzt daher der Korrosion keinen großen Widerstand entgegen. Schabversuche im unteren Teil des transpassiven Bereiches der Elektrode (bei 1,5 V) zeigen durch Beseitigung des ausgefällten Niederschlags kaum eine Stromerhöhung.

Bemerkenswert ist, daß der stationäre Strom nahe beim Übergangspotential am größten ist. Im unteren Teil des Transpassivbereichs geht er mit steigendem Potential wieder geringfügig zurück auf einen nahezu konstanten Wert. Zu einer Deutung dieser Ergebnisse kommt man, wenn man annimmt, daß im Übergangspotential, wenn die Elektrodenoberfläche gerade völlig aktiviert ist, der Korrosionsstrom ungehindert fließen kann. Mit erhöhtem Metallauflösestrom fällt dann der poröse Niederschlag aus, der den stationären Strom etwas verringert. Bei weiterer Potentialerhöhung nimmt dann die Dicke der porösen Transpassivschicht sehr schnell zu und verhindert somit ein weiteres Ansteigen des Stromes mit dem Potential.

20. Zum Mechanismus der stromlosen Passivierung

Die aktivierte Zirkonoberfläche wird stromlos spontan passiviert. Nach Abschalten des Stromes fällt in weniger als 1 sec das Ruhepotential unter das reversible Potential $\mathcal{E}_a$ des Übergangs passiv-transpassiv ab. Bei diesen Potentialwerten kann als kathodischer Vorgang an der Oberfläche vorhandenes Oxydationsprodukt zum Passivoxid reduziert werden. Gleichzeitig wird unterhalb des Aktivierungspotentials als anodischer Vorgang entsprechend

$$Zr + 2\,H_2O \longrightarrow ZrO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad (27)$$

Passivschicht nachgebildet.

Das Ruhepotential wird im wesentlichen von diesen beiden Vorgängen beherrscht. Wird die Zirkonelektrode nur partiell aktiviert, so liegt das stromlose Potential um so näher am reversiblen Aktivierungspotential, je größer der Anteil an mit Perchlorat belegtem Passivoxid ist. Da der Bedeckungsgrad Θ um so größer ist, je geringer die Stromdichte ist, wird verständlich, daß das Ruhepotential zunächst um so höher liegt, je niedriger die vorausgehende Impulshöhe und je weniger fortgeschritten der Aktivierungsvorgang ist (Abb. 32 u. 33).

Das bei hohen Stromdichten anfänglich durchlaufene Maximum des Ruhepotentials (vergl. Abb. 34) kann man damit erklären, daß bei vollständig aktivierter Oberfläche die Metallauflösung sehr wenig gehemmt ist und dementsprechend nach Abschalten des Stromes das Ruhepotential auf einen sehr tiefen Wert abfällt. Mit der Passivierung der Elektrode nimmt dann die Hemmung für den Metallauflösestrom zu und das Ruhepotential steigt wieder etwas an.

21. Einfluß anodischer Vorbehandlung auf kathodische Ströme

Die passive Zirkonoberfläche in perchlorsaurer Lösung wird nicht nur durch anodische Belastung erheblich verändert, sondern - wie eingangs erwähnt - auch durch kathodische. Dies macht sich durch ein äußerst ungewöhnliches kathodisches Verhalten des Zirkons in perchlorsaurer Lösung bemerkbar, das sehr empfindlich vom Ausgangszustand der Elektrodenoberfläche, vor allem aber der anodischen Vorbehandlung, abhängt.

Man belastet z. B. eine Elektrode mit hinreichend hohen anodischen Strömen, beispielsweise mit 40 mA cm^{-2}, so daß die Elektrodenoberfläche vollständig aktiviert wird und auf ihr eine lockere Schicht von ZrO_2 ausfällt. Gibt man anschließend kathodische Ströme etwa vom gleichen Betrag vor, so sinkt das Potential innerhalb weniger Minuten auf sehr tiefe Werte, teilweise bis - 150 V (Abb. 37).

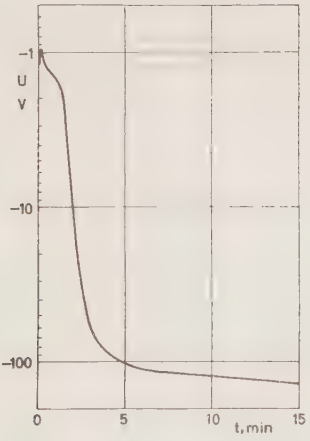


Abb. 37 : U(t)-Verlauf bei - 40 mA cm^{-2} nach intensiver anodischer Vorbelastung mit + 40 mA cm^{-2}.

Dieser merkwürdige Befund, der eine kathodische Deckschichtbildung nahelegt, gab Anlaß, das Verhalten von Zirkon in perchlorsaurer Lösung im Bereich der Wasserstoffentwicklung näher zu untersuchen.

Das Problem soll zunächst anhand instationärer Strom-Spannungskurven bei unterschiedlicher anodischer Vorbelastung untersucht werden (Abb. 38).

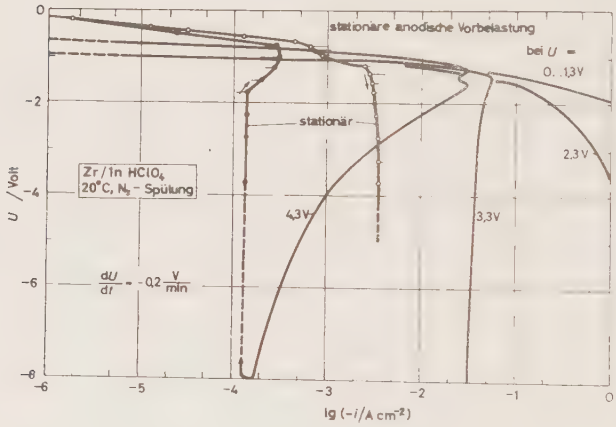


Abb. 38 : Abhängigkeit der kathodischen Ströme von der Höhe der anodischen Vorbelastung; die Zahlenwerte an den Kurven geben die Spannung an, bei der die Vorbelastung durchgeführt wurde.

Nimmt man an einer frischen Elektrode bei kontinuierlich fallender Spannung mit einer Änderungsgeschwindigkeit $\dot{U} = -0,4$ V/min im

kathodischen Bereich eine Strom-Spannungskurve auf, so setzt Wasserstoffentwicklung erst bei einer Überspannung von - 1,5 V mit einem steilen Anstieg des Stromes ein. Auch an passiven Elektroden, findet man diesen Verlauf (Abb. 8). Wird dagegen bei vorheriger anodischer Belastung das Aktivierungspotential überschritten, so setzt merkliche H_2-Entwicklung einerseits schon bei einer geringeren Überspannung von - 0,95 V ein, andererseits erfolgt aber mit fallendem Potential der kathodische Stromanstieg um so langsamer ,je höher und länger im aktiven Bereich anodisch vorbelastet wird (Abb. 8). Bei gleichen Potentialen werden die negativen Stromwerte immer geringer bis schließlich die kathodische Strom-Spannungskurve ein Maximum mit einer Stromdichte von ca. - 60 mA cm^{-2} durchläuft und dann auf einen konstanten Strom abfällt, der je nach Höhe der anodischen Vorbelastung ca. - 15 bis - 20 mA cm^{-2} beträgt (Abb. 38 und 39).

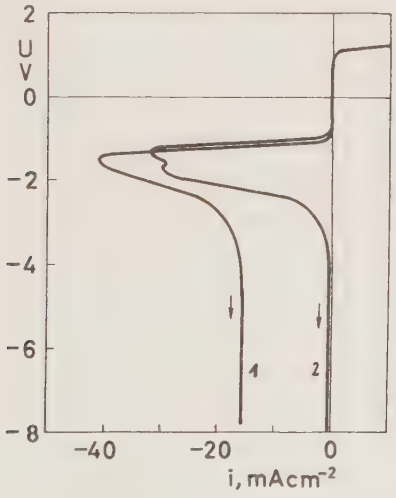


Abb. 39 : Instationäre U(i)-Kurven bei kontinuierlich mit - 0,4 V/min fallender Spannung nach anodischer Vorbelastung bei U = + 3 V(1)und U = + 4 V(2).

Nach einer anodischen Vorbelastung bei mindestens + 4 V, wo in der anodischen Stromspannungskurve ein flaches Strommaximum auftritt, setzt eine merkliche Wasserstoffentwicklung noch früher, nämlich bei ca. - 0,7 V ein und es werden regelmäßig bei fallendem Potential zwei dicht aufeinander folgende Strommaxima durchlaufen (Abb. 38 und 39). Ihre Lagen, welche etwas von der Geschwindigkeit der Potentialerniedrigung abhängen, können mit ca. 1,25 V für das 1. Maximum und ca. 1,5 V für das 2. Maximum angegeben werden. Im Anschluß an das 2. Maximum geht der Strom, unabhängig davon, ob das Potential noch weiter erniedrigt wird oder nicht auf einen Reststrom von ca. 100 bis 150 $\mu A\ cm^{-2}$ zurück. Selbst wenn man die Spannung nur bis zum steilen Anstieg des kathodischen Stromes erniedrigt und dann konstant hält, geht der Strom auf diesen Restbetrag zurück. Voraussetzung für die starke Hemmung der H_2-Entwicklung ist nur eine anodische Vorbelastung oberhalb 3,9 V und eine hinreichend schnelle Erniedrigung des Potentials bis zum steilen Anstieg des kathodischen Stromes bei ca. - 0,7 V.

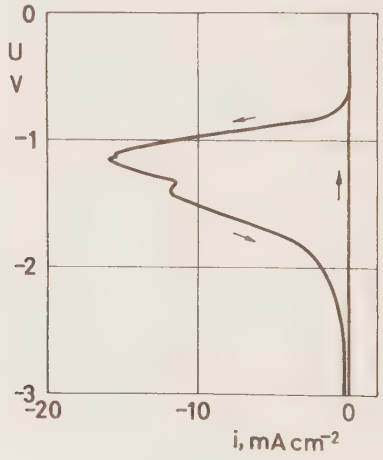


Abb. 40 : Instationäre U(i)-Kurve bei gleichförmig erniedrigter und erhöhter Spannung.

Der Zustand mit dem sehr kleinen kathodischen Reststrom bleibt bis zu sehr tiefen Potentialen unter - 16 V erhalten. Geht man von diesem Zustand stark gehemmter H_2-Entwicklung aus und erhöht die Spannung kontinuierlich, so werden keine Strommaxima beobachtet (Abb. 40).

Bei stufenförmiger Erhöhung des Potentials um 0,25 bis 0,5 V stellt sich unterhalb - 1 V im stationären Zustand der genannte Reststrom ein. Bei - 1 V jedoch werden die kathodischen Ströme größer und nehmen im quasistationären Zustand etwa doppelt so hohe Werte an (Abb. 38).

Erniedrigt man die Spannung stufenförmig, so zeigt sich, daß zwischen - 0,75 V bis - 1,5 V die Einstellung der stationären Ströme vergleichsweise sehr lange dauert (2 bis 3 Stdn.). Der stationäre, kathodische Strom steigt zunächst unterhalb - 0,4 V steil an, dann nimmt die Hemmung der Wasserstoffentwicklung beträchtlich zu, was sich darin äußert, daß bei weiterer Spannungserniedrigung von - 0,75 V bis - 1,1 V der Strom weitgehend konstant bleibt. Unterhalb - 1,1 V steigt die Stromdichte in einem Intervall von wenigen Millivolt auf einen konstanten Wert von knapp - 4 mA cm^{-2} an (Abb. 38). Man beachte, daß hierbei nicht der Zustand mit dem kleinen Reststrom erreicht wird, obwohl eine Aktivierung bei hohen anodischen Spannungen voraus ging. Es stellt sich vielmehr ein Strom ein, der bei kontinuierlich fallender Spannung nach Durchlaufen von nur einem kathodischen Strommaximum erreicht wird. Auch dies zeigt, daß die starke Hemmung der Wasserstoffentwicklung nicht nur eine Aktivierung oberhalb + 4 V voraussetzt, sondern auch, daß die Spannung hinreichend schnell erniedrigt wird. Höhe und Dauer der anodischen Aktivierung bestimmen die in den Strommaxima enthaltenen Ladungen. Wird beispielsweise im oberen Teil des Transpassivbereiches länger vorbelastet

als im unteren, so ist das bei weniger tiefen Potentialen durchlaufene Maximum entsprechend stärker ausgeprägt und umgekehrt (Abb. 41).

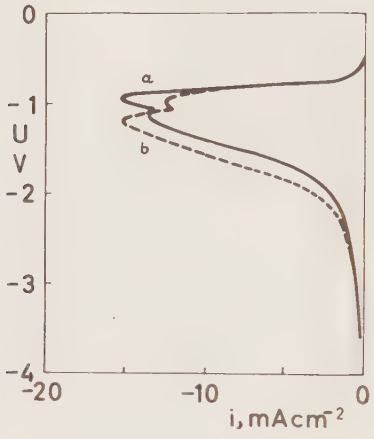


Abb. 41 : Kathodische Strommaxima bei kontinuierlich fallender Spannung in Abhängigkeit von der Höhe und Dauer der anodischen Vorbelastung. Kurve a : 20 min bei + 4 V(—), Kurve b : 5 min bei + 4 V(- - -).

Aufgrund dieser Abhängigkeit des kathodischen Stromverhaltens kann das höhere, bei ca. - 1 V auftretende, instationäre Strommaximum auf einen Verbrauch des anodisch im vollständig aktiven Zustand ausfallenden Produktes zurückgeführt werden.
Das sich bei tieferen Potentialen anschließende Strommaximumdeutet dagegen auf eine Reduktion des bei der anodischen Aktivierung aus Passivoxid und Perchlorat gebildete Oxydationsproduktes hin.

22. Hinweise auf kathodische Deckschichtenbildung aus potentiostatischen Strom-Zeitkurven

An Zirkon können sich in perchlorsaurer Lösung - wie die Strom-Spannungskurven gezeigt haben - offenbar zwei verschiedene Zustände mit unterschiedlicher Inhibierung der Wasserstoffentwicklung einstellen. Um diese Vorgänge weiter aufzuklären, wird zunächst durch anodische Aktivierung bei + 4 V und hinreichend schnelle Potentialerniedrigung der kathodische Zustand mit dem kleinen Reststrom erzeugt. Aus diesem Zustand heraus wird dann das Potential bei - 4 V beginnend stufenförmig um jeweils 0,25 bis 0,5 V erhöht und dabei die Strom-Zeitkurven bis zur Einstellung der jeweils stationären Zustände verfolgt.

Unter - 2 V haben Potentialerhöhungen keinen Einfluß auf den Strom, bis - 0,7 V bewirken sie dann eine schnelle Erniedrigung des kathodischen Stromes auf etwa 1/3 seines ursprünglichen Wertes. Anschließend steigt der Strom, von einem Initialvorgang abgesehen, nach folgendem Zeitgesetz

$$i = i_1 + \alpha \lg (t/\mathrm{min}) \quad \text{für } t \geq 10 \text{ sec} \qquad (28)$$

mit $i_1 = -15\ \mu A\ cm^{-2}$

$\alpha = -85\ \mu A\ cm^{-2}$

allmählich an (Abb. 42).

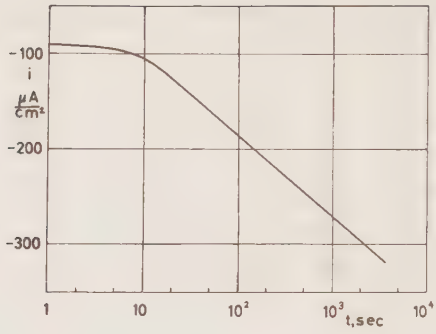


Abb. 42 : Strom-Zeitverlauf bei U = - 1 V nach plötzlicher Erhöhung der Spannung von - 1, 25 V auf - 1 V.

Dieses Verhalten läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß bei jeder weiteren Potentialerhöhung die Dicke einer vorliegenden, kathodisch gebildeten Deckschicht bis zu ihrem neuen stationären Wert entsprechend dem jetzt vorliegenden Potential vermindert wird. Erhöht man nämlich nach Erreichen eines stationären Stromwertes die Spannung, so bedeutet das eine Verminderung der Überspannung der kathodisch ablaufenden Elektrodenreaktionen. Es fließt dann ein zunächst erhöhter anodischer Schichtabbaustrom bis entsprechend dem höheren Potential die neue stationäre Schichtdicke eingestellt ist. Der kathodische Gesamtstrom nimmt dadurch zunächst ab und dann entsprechend der Schichtdickenverminderung bis zum stationären Endwert wieder zu.

Die experimentellen Untersuchungen geben somit einen Hinweis, daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Wasserstoffentwicklung der Transport von Elektronen durch eine Deckschicht angesehen werden muß, welche durch einen kathodischen Strom gebildet wird. Hierfür kommt nur ein Reduktionsprodukt des ZrO_2 der Passivschicht in Frage. Da die Schicht auch bei sehr tiefen Potentialen noch stabil ist, kann es sich nur um eine Hydridschicht handeln. Hydride der ungefähren Zusammensetzung ZrH_2 sind bekannt (4, 5, 6, 55, 56), nicht bekannt ist, daß sie durch kathodische Reduktion des anodisch gebildeten Oxids entstehen können (57).

Wird das Potential auf einen Wert oberhalb - 0,6 V erhöht, so ändert sich der Charakter der Zeitkurven; der Strom fällt dadurch ebenfalls auf etwa 1/5 seines ursprünglichen Wertes ab. Dann steigt er zunächst wieder etwas an und nimmt anschließend sehr langsam auf weniger als 8 % seines Anfangswertes ab (Abb. 43). Die Einstellung des stationären Endwertes dauert jetzt vergleichsweise sehr lange (2 Stdn.).

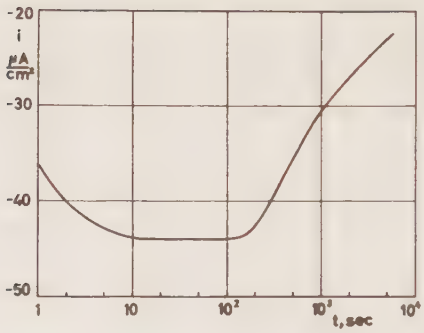


Abb. 43 : Strom-Zeitverlauf bei U = - 0,51 V nach plötzlicher Erhöhung der Spannung von - 0,76 V auf - 0,51 V.

Die Annahme liegt nahe, daß die vorliegende kathodisch gebildete Deckschicht hier zum Passivoxid oxydiert wird, und daß mit dem Entstehen des Passivoxids, welches die Wasserstoffentwicklung sehr viel stärker hemmt, der Wasserstoffstrom zurückgeht. Wenn dieser Vorgang abgeschlossen ist, führt eine weitere Potentialerhöhung zu einer sehr raschen Einstellung des neuen stationären Stromwertes. Dies kann damit erklärt werden, daß hier die Passivschicht nicht oder nur geringfügig weiter wächst. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß oberhalb - 0,6 V die gesamte kathodisch gebildete Deckschicht oxydiert wird und damit eine Passivschichtdicke entsteht, welche für das vorliegende Potential bereits dicker ist als es dem stationären Passivzustand entspricht. Potentialerhöhung bewirkt dann zunächst kein Passivschichtwachstum mehr.

23. Potentialverlauf bei konstanten kathodischen Strömen

Bei sprunghafter Änderung des Stromes von anodischer auf kathodische Richtung stellen sich die zugehörigen stationären Werte der Spannung erst nach Durchlaufen einer Einschaltkurve ein. Bei kleinen Stromdichten fällt nach plötzlichem Umpolen des Stromes die Spannung relativ langsam, bei 4 $\mu A\ cm^{-2}$ beispielsweise in 4 min auf einen minimalen Wert ab, schwingt etwa um 30 mV über und steigt dann auf einen stationären Wert von - 0,60 V. Mit zunehmender Stromdichte wird die Einschaltkurve schneller durchlaufen und es stellt sich jeweils ein stationärer Potentialwert von - 0,66 V ein (Abb. 44).

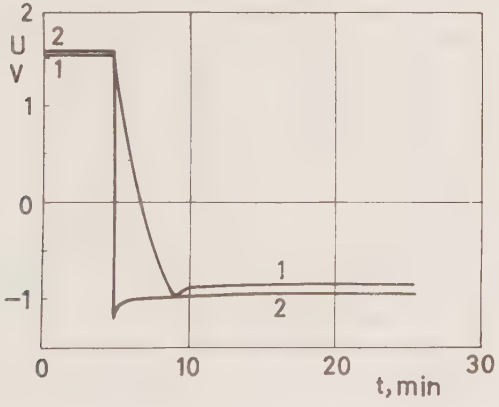


Abb. 44 : U(t)-Kurven nach plötzlichem Ändern der Stromrichtung von + 4 auf - 4 $\mu A\ cm^{-2}$ (1) und von + 0,4 auf - 0,4 $mA\ cm^{-2}$ (2).

Bei hohen kathodischen Stromdichten, $|i| > 4$ mA cm^{-2}, wird nach anodischer Vorbelastung im transpassiven Bereich beim Umpolen auf kathodische Ströme zunächst eine kathodische Potentialstufe erreicht, bei - 4 mA cm^{-2} liegt diese bei - 1,6 V. Mit zunehmendem kathodischen Strom verschiebt sie sich zu tieferen Potentialen und wird schneller erreicht. Bei $i \prec$ - 100 mA cm^{-2} liegt sie stets bei - 4 V. Anschließend fällt das Potential weiter ab, und es werden um so tiefere Potentiale erreicht, je höher die aufgeprägte Stromdichte ist (Abb. 45).

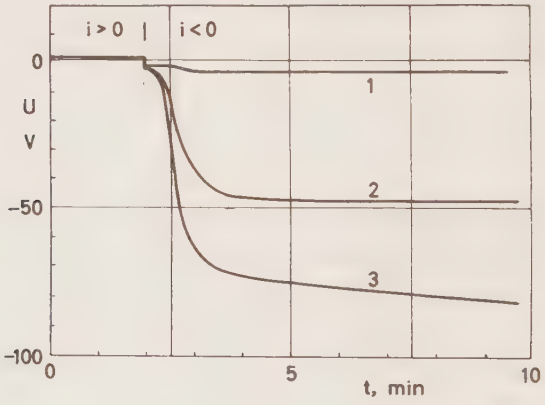


Abb. 45 : U(t)-Kurven nach plötzlichem Ändern der Stromrichtung von + 4 auf - 4 mA cm^{-2} (1), von + 40 auf - 40 mA cm^{-2} (2), von + 120 auf - 120 mA cm^{-2} (3).

Wird an einer passiven Elektrode - ausgehend von einem stationären, stromlosen Zustand - ein konstanter negativer Strom von i = - 40 mA cm^{-2} eingeschaltet, so sinkt das um die Widerstandspolarisation

korrigierte Potential auf einen stationären Endwert von $\varepsilon_k \approx -0,7$ V. Geht man dagegen vom transpassiven Zustand der Elektrode aus, in dem man jeweils mit einer Stromdichte von + 40 mA cm^{-2} verschieden lange vorbelastet, so zeigt sich, daß nach plötzlicher Vorgabe gleich großer kathodischer Ströme um so tiefere Potentiale erreicht werden, je länger anodisch vorbelastet wird (Abb. 46).

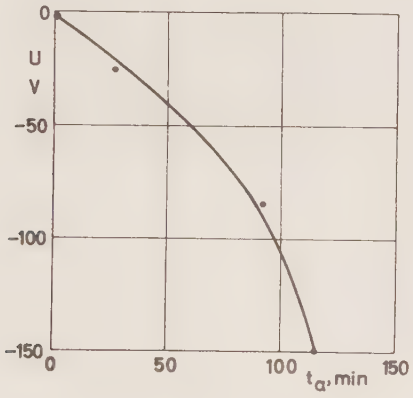


Abb. 46 : Stationäre Potentiale bei Vorgabe eines kathodischen Stromes von i = - 40 mA cm^{-2} in Abhängigkeit von der Dauer der anodischen Vorbelastung mit i = + 40 mA cm^{-2}.

Belastet man beispielsweise 100 min mit einer Stromdichte von + 40 mA cm^{-2} anodisch und kehrt dann die Stromrichtung um, so fällt die Spannung innerhalb weniger Minuten auf unter - 100 V ab und erreicht nach ca. 30 min einen stationären Wert von - 145 V (Abb. 37).

Dieses ungewöhnliche kathodische Verhalten steht in Einklang mit dem Einfluß der anodischen Vorbelastung auf kathodische Ströme und läßt sich ebenfalls durch Hydridschichten erklären, die auf Zirkon in perchlorsaurer Lösung kathodisch gebildet werden können und die Wasserstoffentwicklung erheblich hemmen.

durch hohen Elektrodenwiderstand
in kathodischer Richtung

24. Stromunabhängige kathodische Potentialstufe

Nimmt man an einer Zirkonelektrode in 1n $HClO_4$ bei Vorgabe konstanter positiver und negativer Ströme eine stationäre U(i)-Kurve auf, so erhält man nach Abzug der Widerstandspolarisation die in Abb. 47 dargestellte Strom-Potentialkurve.

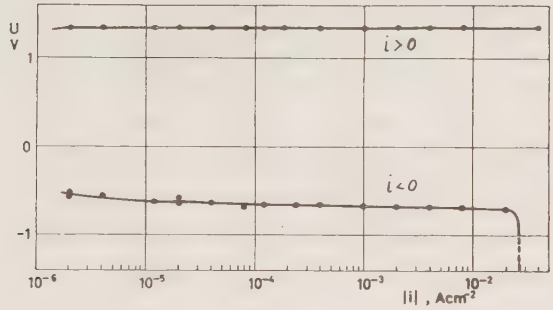


Abb. 47 : Bei Stromvorgabe aufgenommene stationäre Strom-Potentialkurve.

Sowohl im anodischen wie im kathodischen Bereich stellt sich also je ein stationäres Potential ein, welches weitgehend unabhängig von der aufgeprägten Stromdichte ist. Das bei positiven Strömen sich einstellende, bereits in Abschnitt 11 besprochene Potential ε_a charakterisiert den reversiblen Übergangszustand zwischen einer passiven und einer aktiven Zr-Elektrode.

Kathodisch tritt also in perchlorsaurer Lösung in einem Strombereich von $|-0{,}05|\ \mathrm{mA\ cm^{-2}} \leq |i| \leq |-20|\ \mathrm{mA\ cm^{-2}}$ ein um die Widerstandspolarisation $U_\Omega = 3\ \Omega\ \mathrm{cm^2} \cdot i$ korrigiertes Potential auf, das ebenfalls weitgehend unabhängig von der vorgegebenen Stromdichte ist. In 1 n $HClO_4$ (pH = 0) ergibt sich dieses Potential zu

$$\varepsilon_k = -670 \pm 5\ \mathrm{mV} \qquad (29)$$

Für kathodische Ströme von $-i < 50\ \mu\mathrm{A\ cm^{-2}}$ steigt mit abnehmendem Strom das stationäre Potential etwas an.

Auffalend ist, daß ε_k mit dem sehr steilen Anstieg des Wasserstoffstromes zum oberen kathodischen Strommaximum (vergl. Abschn. 21) übereinstimmt, das man bei kontinuierlich fallender Spannung nach einer Vorbelastung bei hohen Spannungen im Transpassivzustand erhält. Auch der völlig andersartige Charakter der Strom-Zeitkurve nach sprunghafter Erhöhung der Spannung von $-0{,}76$ V auf $-0{,}51$ V (Abb. 43), d. h. nach Überschreiten von $\varepsilon_k = -0{,}67$ V, steht offenbar in Zusammenhang mit den Vorgängen bei diesem Potential.

25. Zustandsänderung der Elektrodenoberfläche durch Redoxreaktionen im kathodischen Bereich

Die in den genannten Grenzen gefundene Stromunabhängigkeit des Potentials ε_k läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die Zr-Elektrode beim kritischen Potential ε_k - analog dem Aktivierungspotential ε_a - einen reversiblen Zustand annimmt, bei dem die Elektrode bereichsweise in zwei Zuständen mit unterschiedlichen Austauschstromdichten i_o für die H_2-Entwicklung vorliegt. Aufgrund der experimentellen Befunde ergibt sich für $\varepsilon > \varepsilon_k$ ein minimaler und für $\varepsilon < \varepsilon_k$ ein maximaler Wert i_o.

Der Umschlag im Charakter der Strom-Zeitkurve nach Überschreiten von ε_k zeigt, daß hierbei eine stoffliche Änderung der Elektrodenoberfläche stattfindet, welche die unterschiedliche Größe von i_o hervorruft. Es liegt die Vermutung nahe, daß hier in zunehmenden Bereichen Θ der Oberfläche die Reduktion einer anodisch gebildeten Deckschicht zu einem Zirkonhydrid stattfindet. Geht man von einem Zustand $\Theta = 0$ mit dem hier fließenden Strom $i = i_k$ aus, so nimmt mit steigendem Strom der mit dem Reduktionsprodukt bedeckte Oberflächenanteil zu, bis schließlich der Grenzzustand mit $\Theta = 1$ erreicht ist, bei welchem ein maximaler Strom $i = i_m$ fließt.

In erster Näherung kann man also im Übergangszustand für den Gesamtstrom (in Analogie zu Gl. (25))

$$i = \Theta \cdot i_m + (1 - \Theta)\, i_k \qquad (30)$$

setzen, wobei $-i_m \geq -i \geq -i_k > 0$ angenommen wird.
Je nach Höhe des Stromes stellt sich dann ein ganz bestimmter Zustand

der Elektrodenoberfläche mit einem entsprechenden Bedeckungsgrad

$$\Theta = \frac{i - i_k}{i_m - i_k} \qquad (31)$$

ein. Mit dieser Annahme läßt sich auch die Unabhängigkeit des stationären Potentials von der jeweils vorliegenden Stromdichte verstehen.

Eine weitere Bestätigung der obigen Annahme ergibt sich aus Schabversuchen. Wird z.B. bei - 1,16 V durch periodisches Abschaben die kathodisch gebildete Deckschicht beseitigt und anschließend die Spannung kontinuierlich mit einer Änderungsgeschwindigkeit von $\dot{U}$ = 0,4 V/min erhöht, so ergibt sich die in Abb. 48 dargestellte, instationäre U(i)-Kurve.

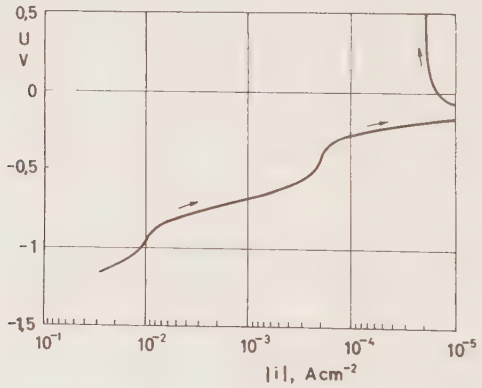


Abb. 48 : Instationäre U(i)-Kurve bei kontinuierlich erhöhter Spannung nach Schaben bei - 1,16 V.

Zunächst geht mit steigendem Potential der kathodische Strom wenig zurück. Erst in der Umgebung von ε_k, wo die Kurve einen Wendepunkt aufweist, nimmt in einem Potentialbereich von $\varepsilon_k \pm 0,2$ V die Hemmung der Wasserstoffentwicklung erheblich zu. Im gleichen Maße wie hier eine Oxydation zum Passivoxid stattfindet, das die H_2-Entwicklung sehr viel stärker hemmt, geht der kathodische Gesamtstrom zurück. Ist dieser Vorgang zu Ende geführt, so bleibt trotz weiterer Spannungserhöhung der Strom zunächst konstant und nimmt erst mit dem Weiterwachsen der Passivschichtdicke bei noch höheren Potentialen weiter ab.

Das Ergebnis dieser Untersuchung bestätigt also wiederum die Annahme einer Hydridbildung unterhalb des Potentials ε_k.

26. Reversibles Potential des Redoxvorgangs

Aufgrund der geschilderten Befunde läuft unterhalb des Potentials ε_k kathodisch ein Reduktionsvorgang ab, an dem Deckschichten beteiligt sind.

$$R + A + z\ e^- \longrightarrow P + B.$$

R und P sind Reaktionsteilnehmer in Deckschichten, A und B sind Reaktionsteilnehmer aus der Elektrolytlösung. Oberhalb von ε_k läuft der umgekehrte anodische Oxydationsvorgang ab, so daß ε_k ein reversibles Potential ist. Da es im Bereich $0{,}05\ mA\ cm^{-2} < -i < 20\ mA\ cm^{-2}$ weitgehend unabhängig vom erreichten Stadium der Reduktion gefunden wird, scheinen R und P Bestandteile von Phasen zu sein und nicht monomolekulare Oberflächenverbindungen.

Eine Reduktion des auf der Oberfläche vorhandenen Passivoxids zum Zirkonmetall scheidet aus, da dadurch eine verstärkte Korrosion mit einer Verschiebung des Gesamtstromes zu positiveren Werten auftreten müßte. Es kann also nur eine Reduktion des Passivoxids zu einem niederen Oxid, etwa zu ZrO, oder zu einem Hydrid stattfinden. Das Oxid wiederum scheidet aus, da es bei sehr tiefen Potentialen zum Zirkon reduzierbar sein müßte. Selbst bei $U < -150$ V liegt jedoch eine stabile Deckschicht vor.

Bei kleinen kathodischen Strömen, $-i < 0{,}05\ mA\ cm^{-2}$, findet man eine geringfügige Zunahme des reversiblen Potentials mit abnehmendem Strom (Abb. 50). Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß bei etwas höherem Potential mit zunehmendem kathodischen Strom zunächst Wasserstoff chemisorbiert wird, wobei mit wachsendem Be-

deckungsgrad das reversible Potential abnimmt (54). Dieser Vorgang geht dann bei ε_k über in die Reduktion des Passivoxids ZrO_2 zum Hydrid, das wir als ZrH_2 formulieren:

$$ZrO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow ZrH_2 + 2\,H_2O$$

Das kritische Potential ε_k würde bei pH = 0 somit das Standardpotential für die Oxydation des Hydrids zum Passivoxid darstellen,

$$\varepsilon^o\,(ZrH_2/ZrO_2) = -0,67 \pm 0,005\ V. \qquad (32)$$

Für andere pH-Werte müßte

$$\varepsilon\,(ZrH_2/ZrO_2) = \varepsilon^o(ZrH_2/ZrO_2) - 59\ mV \cdot pH \qquad (33)$$

gelten. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß ε_k bei pH = 2 um etwa 130 mV tiefer gefunden wird.

27. Wahrscheinliche freie Bildungsenthalpie des Zirkonhydrids

Das Potential ε_k kann, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert als reversibles Potential für die kathodische Reduktion des ZrO_2 zu einem Hydrid - das als ZrH_2 angenommen wird (26, 29) - angesehen werden. Die Reduktion kann, wie folgt, formuliert werden

$$ZrO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow ZrH_2 + 2\,H_2O$$

Da die Messungen bei pH = 0 ausgeführt wurden, ist ε_k das Standardpotential dieser Reaktion

$$\varepsilon^o(ZrH_2/ZrO_2) = -0,67 \pm 0,005\ V\,. \qquad (32)$$

Mit dem Standardpotential für die anodische ZrO_2-Bildung

$$\varepsilon^o(Zr/ZrO_2) = -1,43 \pm 0,01\ V \qquad (34)$$

ergibt sich hieraus nach der Lutherschen Beziehung (58) für die Reduktion von Zr zu ZrH_2

$$\varepsilon^o(ZrH_2/Zr) = 3 \cdot \varepsilon^o(ZrH_2/ZrO_2) - 2 \cdot \varepsilon^o(Zr/ZrO_2) \qquad (35)$$

$$= +0,85 \pm 0,04\ V.$$

Damit folgt für die freie Bildungsenthalpie des Zirkonhydrids

$$\Delta G\ (ZrH_2) = 2 \cdot F \cdot \varepsilon^o(Zr/ZrH_2)$$

$$\Delta G\ (ZrH_2) = -39 \pm 2\ kcal/Mol. \qquad (36)$$

28. Abschließender Vergleich des Korrosionsverhaltens von Zirkon in saurer Lösung mit dem anderer Metalle

Unter dem in saurer Lösung durch anodische Deckschichtbildung passivierbaren Metallen kann man solche wie Eisen (41), Kobalt (42), Nickel (43) und Chrom (59) mit elektronenleitender Passivschicht, bei denen das vorgebbare Potential durch einsetzende Sauerstoff-Entwicklung nach oben begrenzt wird, unterscheiden von Metallen wie Aluminium (60, 62), Tantal (61, 62) und Titan (62), mit nicht elektronenleitenden Passivschichten. An diesen kann man bei hohen Potentialen auch dickere Passivschichten aufwachsen lassen.

Der zweiten Gruppe zählt man auch das Zirkon (63) zu. Doch konnte gezeigt werden, daß in perchlorsaurer Lösung bei hinreichend hohen Potentialen, eingeleitet durch eine anodische Oxydation der Passivschichtoberfläche, Zirkon zunächst weitgehend deckschichtfrei wird und ziemlich heftig korrodiert. Ein durch Übersättigung der Lösungsgrenzschicht ausfallender poröser Niederschlag begrenzt jedoch die Sauerstoff-Entwicklung und den Korrosionsstrom.

Eine analoge, jedoch weit weniger ausgeprägte anodische Aktivierung der Metallauflösung ist von Eisen und Chrom und deren Legierungen (64) bekannt. Doch wird am Eisen die zunehmende Metallauflösung durch Sauerstoffentwicklung verdeckt.

Während man also für das ungewöhnliche Verhalten des Zirkons in perchlorsaurer Lösung Analogien bei anderen Metallen angeben kann, findet man zwar in der Literatur Hinweise auf kathodische Hydridbildung und die hierdurch hervorgerufene Inhibierung der Metallauflösung z. B.

bei Titan (65) ; eine derart ausgeprägte Hemmung der Wasserstoff-Entwicklung durch kathodische Deckschichtbildung, die erlaubt, bei sehr kleinen Strömen Potentiale von - 100 V und tiefer anzulegen, ist bisher jedoch meines Wissens nicht bekannt geworden.

Bemerkenswert ist schließlich, daß die passivierende Wirkung sehr dünner ZrO_2-Schichten bei Potentialen bis zu 1,3 V offenbar zustande kommt durch eine Phasengrenzreaktion, und zwar dem Metallionen-durchtritt von der Schicht in die Lösung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt für die restliche Metallauflösung. Dies zeigen die Messungen von Polarisationskapazität und Polarisationswiderstand am passiven Zirkon und von Strom-Potentialkurven, ausgehend von verschiedenen stationären Zuständen der Passivschicht. Hierin unterscheidet sich Zirkon beispielsweise von Eisen und vielen anderen passivierbaren Metallen, wo - soweit bekannt - unter vergleichbaren Bedingungen der Transport durch die Schicht maßgebend ist, erkennbar an einem entsprechenden, beim Zirkon fehlenden Potentialabfall innerhalb der Schicht.

LITERATUR

(1) D.E. Thomas, in B. Lustman und F. Kerze: The Metallurgy of Zirconium. New York (1955), McGraw-Hill, S. 608.

(2) K. Anderko, Z. Metallkunde 50 (1959), 681.

(3) H.W. Schleicher, Z. Metallkunde 50 (1959), 687.

(4) M.W. Mallett und W.M. Albrecht, J. Elektrochem. Soc. 104 (1957), 142.

(5) K.M. Goldmann und D.E. Thomas, WAPD-MM-184 (1953).

(6) W.R. Thomas, Int. At. Eng. Sympos. Fuel. Element Fabrication, Wien. (Mai 1960) FE/20.

(7) N. Hackermann und O.B. Cecil, J. Elektrochem. Soc. 101 (1954), 419.

(8) J.L. Rosenfeld, E.N. Lantseva und E.J. Kalinina, Zhur. fiz. Khim 34 (1960), 995.

(9) W.C. Burgers, A. Clausen und J. Zernike, Z. Physik 74 (1932), 593.

(10) B. Cox, Corrosion 16 (1960), 380.

(11) D.E. Thomas, in B. Lustman und F. Kerze: The Metallurgy of Zirconium, New York (1955), McGraw-Hill, S. 608.

(12) M. Pourbaix, Rapports Techniques Cebelcor Nr. 45 (Centre Belge d'etude de la corrosion), Brüssel (1957), S. 6.

(13) A. Charlesby, Acta Met. 1 (1953), 340.

(14) J.P. Coughlin : Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XII, Bulletin 542, Bureau of Mines, Washington (1954).

(15) J.M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 49 (1906) 125 und 45 (1905) 83.

(16) A. Simon und O. Fischer, Z. anorg. Chem. 185 (1930), 130.

(17) M. Pourbaix, siehe (12) S. 7.

(18) W.M. Latimer, Oxidation Potentials, 2. Aufl., Prentice-Hall, New York (1953).

(19) M. Pourbaix, siehe (12) S. 3.

(20) E. Zintl, W. Morawietz und E. Gastinger, Z. anorg. Chem. 245 (1940) 8.

(21) E. Friedrich und L. Sittig, Z. anorg. Chem. 145 (1925), 127.

(22) H. Jacobs, J. appl. Phys. 17 (1946), 596.

(23) L. Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. 31 (1902), 359.

(24) R. Schwarz und F. Heinrich, Z. anorg. Chem. 223 (1935), 387.

(25) L. Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. 25 (1900), 378.

(26) L. Weiss und E. Neumann, Z. anorg. Chem. 65 (1910) 248.

(27) A. Sieverts und E. Roell, Z. anorg. Chem. 153 (1926) 289.

(28) T.R.P. Gibb, J. Elektrochem. Soc. 93 (1948), 198.

(29) J.H. Frydlender, Rev. Prod. chim. 51 (1948), 37.

(30) E. Lange und H. Göhr : Thermodynamische Elektrochemie, Hüthig Verl., Heidelberg (1962), S. 374.

(31) H. Gerischer und K.E. Staubach, Z. Elektrochem. 61 (1957), 790.

(32) K. Nagel, R. Ohse und E. Lange, Z. Elektrochem. 61 (1957), 795.

(33) H. Göhr, Habilitationsschrift, Erlangen (Dezember 1962).

(34) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Nr. 42, Zirkon S. 223, Verl. Chemie, Weinheim (1958).

(35) L. Young : Anodic oxide films, Academic press, New York (1961), S. 257.

(36) G.C. Willis, G.B. Adams und P. van Rysselberghe, El. chim. Acta 9 (1964) 79.

(37) R.E. Meyer, J.Elektrochem.Soc. 110 (1963), 167.

(38) R.P. Misch, in B.Lustman und F.Kerze: The Metallurgy of Zirconium, New York (1955), McGraw-Hill, S. 665.

(39) A.Charlesby, Acta Metallurgica 1 (1953), 340.

(40) O.Flint, Corrosion 16 (1960), 229.

(41) K.J. Vetter, Z.Elektrochem. 56 (1952), 814.

(42) H.Göhr, Z.Elektrochem. 66 (1962), 761
und Elektrochim Acta 11 (1966) im Druck.

(43) G.Okamoto, M.Nagayama und N.Sato, J.chem.Soc. Japan 93 (1957), 238.

(44) H.Gerischer, Z.Elektrochem. 62 (1958), 256.

(45) K.Heusler, Z.Elektrochem. 66 (1962), 177.

(46) K.Heusler, Z.Elektrochem. 62 (1958), 582.

(47) D.C. Grahame, J.Am.Soc. 71 (1949), 2975.

(48) D.C.Grahame, J.Am.Soc. 76 (1954), 4819.

(49) E.Lange und F.O. Koenig: Handbuch der Experimentalphysik, Elektrochemie II, S.406.

(50) B.N. Kabanow und D.Leikis, Ber.Akad.Wiss. UdSSR 58 (1947), 1685.

(51) A.Güntherschulze und H.Betz, Z.Elektrochem. 37 (1931), 726.

(52) A.Güntherschulze und F.Keller, Z.Physik 75 (1932), 78.

(53) A.Güntherschulze und H.Betz, Z.Physik 73 (1932), 580.

(54) H. Dietz u. H.Göhr, Z.phys.Chem. 223 (1963), 113.

(55) W.E. Berry, D.A. Vaughan und E.L.White, Corrosion 17 (1961), 81.

(56) R. Westerman, J. Nuclear Mater. 18 (1966), 31.

(57) R. E. Meyer, J. Electrochem. Soc. 107 (1960), 847.

(58) R. Luther, Z. phys. Chem. 34 (1900), 488.

(59) H. G. Weidinger u. E. Lange, Z. Elektrochem. 64 (1960), 468.

(60) J. M. Pryor, Z. Elektrochem. 62 (1958), 782.

(61) J. F. Dewald, J. Electrochem. Soc. 102 (1955), 1.

(62) A. Güntherschulze und H. Betz, Z. Physik 91 (1954), 70.

(63) L. Young, Anodic Oxid Films, Academic Press, New York 1961, S. 261.

(64) M. Pražak, V. Pražak und V. Čihal, Z. Elektrochem. 62 (1958), 739.

(65) R. Otsuka, J. Metals 9 (1957), 75, J. Sci. Res. Inst. Tokio 49 (1955), 319, 54 (1960), 97.

Lebenslauf

Am 9. Januar 1936 wurde ich, Elsbeth K a l s c h, als Tochter von Karl und Katharina Kalsch in Bad Dürkheim geboren.
Die Volksschule besuchte ich von 1942 bis 1946 in Herxheim an der Weinstraße und anschließend die Oberrealschule in Bad Dürkheim.
Im Jahre 1952 trat ich in das Naturwissenschaftliche Gymnasium in Ludwigshafen am Rhein über und legte dort 1955 die Reifeprüfung ab.

Im gleichen Jahre begann ich das Studium der Physik an der Universität Erlangen. Im Mai 1959 unterzog ich mich dem Vordiplom und am 9. 1. 1963 der Diplom-Hauptprüfung für Physiker. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Der Zerfall von N^{16}" führte ich am Institut für Experimentalphysik der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Prof. Dr. R. F l e i s c h m a n n durch. Diese Arbeit wurde unter dem Titel "Die Halbwertszeit von N^{16}" in Nuclear Physics veröffentlicht.

Seit August 1963 arbeite ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg an meiner Doktorarbeit.

ooOoo

-b

Offsetdruck + Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Brüxerstraße 9, (Nähe Röthelheimbad,) Tel. 15336

Offsetdruck + Fotodruck

- J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -